1933 № 9

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

VII СЕРИЯ

ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOVIÉTIQUES SOCIALISTES

VII SÉRIE

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES

ЛЕНИНГРАД — LENINGRAD
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРИМЕР СТАНДАРТНОЙ ЦИТАТЫ · EXEMPLE DE CITATION

Н. М. Михальский. Орбита малой планеты 659 Нестор по наблюдениям за 1908—1931 гг. ИМЕН, 1933, № 9, стр. 1277.

N. Michalsky. L'orbite de la planète 659 Nestor d'après les observations des années 1908—1931. BAS-MN, 1933, № 9, p. 1277 (en russe).

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Декабрь 1933 г.

Непременный секретарь академик *В. Волгин*

Редактор издания академик-секретарь ОМЕН А. А. Борисяк

Технический редактор Л. А. Федоров

Ученый корректор С. С. Чернявский

Начато набором в августе 1933 г. — Подписано к печати 23 декабря 1933 г.

132 (1259—1390) стр. (12 фиг.)

Формат бум. 72 × 110 см. — $8^{1}/_{2}$ печ. л. — 42 000 тип. зн. в печ. л. — Тираж 2500

Ленгорлит № 25577. — АНИ № 353. — Заказ № 2150

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

ÜBER EINE NEUE KLASSE VON HERMITESCHEN FORMEN UND ÜBER EINE VERALLGEMEINERUNG DES TRIGONOMETRISCHEN MOMENTENPROBLEMS

Erste Mitteilung

Von M. KREIN

(*Présenté par* S. Bernstein, *membre de l'Académie*)

Wir wollen sagen, dass die Hermitesche Form

$$\sum_{i,k=0}^{n} c_{ik} x_i \bar{x}_k \text{ [1]} \qquad (c_{ik} = \bar{c}_{ki})$$

durch die algebraische kurve L

$$\sum_{p,q=0}^{r} g_{pq} z^p \bar{z}^q = 0 \qquad (g_{ik} = \bar{g}_{ki})$$

wo $z = x + iy$ ist, *normalisiert* wird, wenn ihre Koeffizienten c_{ik} folgenden Bedingungen

$$(*) \qquad \sum_{p,q=0}^{r} g_{pq} c_{i+p,k+q} = 0 \qquad (i, k = 0, 1, 2 \ldots n-r)$$

genügen.

Ist die Kurve L ein Kreis $z\bar{z} = 1$, so stimmen, die mit diesem Kreise normalisierten Formen, mit den Toeplitzschen Formen überein; denn in diesem Falle nehmen die Bedingungen (*) die Gestalt $c_{i+1,k+1} = c_{ik}$ an; setzen wir also $c_k = c_{k0}$ ($k = 0, 1, \ldots n$), so haben wir in diesem Falle

$$c_{ik} = c_{i-k} (i > k).$$

[1]) Durch $\bar{x}$ bezeichnen wir die zu x komplex konjugierte Grösse.

Stimmt die Kurve L mit der reellen x-Achse ($z = \bar{z}$) überein, so wird die normalisierte Form eine Hankelsche Form sein; denn in diesem Falle nehmen die Bedingungen (*) die Form $c_{i+1,k} = c_{i,k+1}$ an: setzen wir folglich

$$c_0 = c_{0,0},\ c_1 = c_{10},\ c_2 = c_{20} \dots c_n = c_{n,0},\ c_{n+1} = c_{n,1},$$
$$c_{n+2} = c_{n,2} \dots c_{2n} = c_{n,n},$$

so werden wir schon $c_{ik} = c_{i+k}$ erhalten.

Unsere Arbeit wird der Untersuchung der positiven endlichen und unendlichen Hermiteschen Formen gewidmet, welche durch die verschiedenen algebraischen Kurven L normalisiert werden. Wir wollen zeigen, dass diese Formen eine Lösung eines in besonderer Weise verallgemeinerten Momentenproblems geben, in welchem die Stieltjesschen Integrale schon längs der Kurven L genommen werden.

In der vorliegenden ersten Mitteilung wird nur derjenige Fall betrachtet, wenn L ein Kreis ist.

§ 1. Zwei Sätze über die durch einen Kreis normalisierten Formen

Wir wollen den folgenden Satz beweisen.

Satz 1. *Wenn die nichtnegative Hermitesche Form*

$$S(\mathfrak{x},[1]\ \mathfrak{x}) = \sum_{i,k=0}^{n-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k$$

durch den Kreis C:

$$|z - \alpha|^2 = r^2$$

normalisiert wird, und einen Rang $< n$ hat, so kann man auf dem Kreise C $p < n+1$ Punkte $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_p$ derart finden, dass bei gewissen positiven Werten der ρ_i $(i = 1, 2, \dots p)$, die Gleichungen

(1) $$c_{ik} = \rho_1 \lambda_1^i \bar{\lambda}_1^k + \rho_2 \lambda_2^i \bar{\lambda}_2^k + \dots + \rho_p \lambda_p^i \bar{\lambda}_p^k \quad (i, k = 0, 1, 2 \dots n-1)$$

gelten. Die Darstellung der Koeffizenten c_{ik} in dieser Form ist eindeutig: die Zahl p ist dem Range der Form $S(\mathfrak{x}, \mathfrak{x})$ gleich, ist auch der Nummer der ersten in der Determinantenfolge

$$D_0 = a_{00},\quad D_1 = \begin{vmatrix} a_{00} & a_{01} \\ a_{10} & a_{11} \end{vmatrix},\quad D_2 = \begin{vmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \dots$$

verschwindenden Determinante gleich.

[1]) x von dieser Form steht anstatt desselben Buchstabens in gotischer Schrift.

Bevor wir zum Beweise übergehen, wollen wir bemerken, dass dieser Satz den bekannten Satz von C. Caratheodory[1]) als ein spezieller Fall ($\alpha=0$, $r=1$) in sich enthält. Er bleibt auch richtig, falls den Kreis C in eine Gerade entartet wird bei der Hinzufügung, dass nur der Rang der Form S gleich genau $n-1$ ist.[2])

Beweis. Es sei die Determinante $D_{p-1}\neq 0$, und $D_p=0$. Wir bezeichnen durch $S_p(\mathrm{x}, \mathrm{x})$ die positiv definite Form

$$S_p(\mathrm{x}, \mathrm{x})=\sum_{i,k=0}^{p-1} C_{ik}\, x_i \bar{x}_k$$

und verstehen unter S_p ihre Matrix $\|c_{ik}\|$.

Nun führen wir in unsere Betrachtung ein, die durch die Gleichung $t_{ik}=c_{i,k+1}$ bestimmte Matrix T, und wollen die Identität

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{T}^* S_p^{-1}\mathrm{T}=\|c_{i+1,k+1}\| \qquad (i, k=0, 1, \ldots p-1)$$

beweisen, wobei durch T* die zu T transponierte und komplex konjugierte Matrix bezeichnet wird.

Das Element γ_{ik} $(i, k=0, 1 \ldots p-1)$ der Matrix $\mathrm{T}^* S_p^{-1}\mathrm{T}$ ist gleich

$$\text{(3)} \qquad \gamma_{ik}=\sum_{\mu,\nu=0}^{p-1} c_{i+1,\mu}\, c_{\mu\nu}^{(-1)}\, c_{\nu,k+1},$$

wo durch $c_{\mu\nu}^{(-1)}$ entsprechendes Element der Matrix S_p^{-1} bezeichnet wird.

Andererseits, ist aber

$$\text{(4)} \qquad D^{(i+1,k+1)}=\begin{vmatrix} c_{00}, & c_{01}, & \ldots c_{0p-1}, & c_{0,k+1} \\ c_{10}, & c_{11}, & \ldots c_{1p-1}, & c_{1,k+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ c_{p-1,0}, & c_{p-1,1}, & \ldots c_{p-1,p-1}, & c_{p-1,k+1} \\ c_{i+1,0}, & c_{i+1,1}, & \ldots c_{i+1,p-1}, & c_{i+1,k+1} \end{vmatrix} =$$

$$=D_{p-1}\left[c_{i+1,k+1}-\sum_{\mu,\nu=0}^{d-1} c_{\mu\nu}^{(-1)}\, c_{i+1,\mu}\, c_{\nu,k+1}\right]$$

1) C. Caratheodory. Über den Variabilitätsbereich der Fourier'schen Konstanten von positiven harmonischen Funktionen [Rendiconti... di Palermo, t. 32 (1911)]; E. Fischer. Über das Caratheodorysche Problem... [ebenda]; G. Herglotz. Über Potenzreihen mit positivem, reellen Teil im Einheitskreis [Sächs. Sitz.-Ber. (1911)]; I. Schur. Über einen Satz von C. Caratheodory [Sitz.-Ber. der Kgl. Preuss. Akad. (1912)]; Frobenius. Ableitung eines Satzes von Carathéodory aus einer... (ebenda); G. Szegö. Über einen Satz des Herrn Caratheodory [Jahresber. der Deutsch. Mathem. Vereinigung, 28 (1919)]; G. Szegö. Über Funktionen mit positivem Realteil [Mathem. Ann., Bd. 99, H. 1, 2 (1928)].

2) Siehe den oben zitierten Memoire von E. Fischer.

gleich Null, wenn k oder $i < p-1$ sind. Da auch bei $i = k = p-1$ $D^{i+1,k+1}$ gleich $D_p = 0$ ist, so bestehen die Gleichungen

(5) $$D^{i+1,k+1} = D_{p-1}\left[c_{i+1,k+1} - \sum_{\mu,\nu=0}^{p-1} c_{\mu\nu}^{(-1)} c_{i+1,\mu} c_{\nu,k+1}\right] = 0$$

für alle Werte i und $k \leq p-1$.

Da aber, nach der Voraussetzung, $D_{p-1} \neq 0$, so bekommen wir aus (3) und (5):

$$c_{i+1,k+1} = \sum_{\mu,\nu=0}^{p-1} c_{\mu\nu}^{(-1)} c_{i+1,\mu} c_{\nu,k+1} = \gamma_{ik} \qquad (i, k = 0, 1 \ldots p-1)$$

Die Form S wird durch den Kreis C normalisiert; gemäss unserer Definition, müssen wir das auf folgende Weise

(6) $$c_{i+1,k+1} - \bar{\alpha} c_{i+1,k} - \alpha c_{i,k+1} + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) c_{ik} = 0 \qquad (i, k = 0, 1 \ldots n-1$$

aufschreiben.

Mit Hilfe der Identität (2) können wir diese Beziehungen für alle $i, k = 0, 1, \ldots p-1$ auch so gestalten

(7) $$\mathrm{T}^* S_p^{-1} \mathrm{T} - \bar{\alpha}\mathrm{T}^* - \alpha\mathrm{T} + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) S_p = 0$$

Jetzt führen wir einige Bezeichnungen ein.

Ist

$$V = \|v_{ik}\| \, (i, k = 0,1 \ldots p-1)$$

eine Matrix und $\mathfrak{x}(x_0, x_1, \ldots x_{p-1})$, $\mathfrak{y}(y_0, y_1, \ldots y_{p-1})$ zwei komplexe Vektoren, so wollen wir durch $V(\mathfrak{x}, \mathfrak{y})$ die entsprechende Bilinearform

$$\sum_{i,k=0}^{p-1} v_{ik} x_i \bar{y}_k$$

bezeichnen und unter $V\mathfrak{x}$ den Vektor $\mathfrak{z}(z_0, z_1, \ldots z_{p-1})$ mit den Komponenten

$$z_i = \sum_{k=0}^{p-1} \bar{v}_{ik} x_k$$

verstehen; indem wir durch das Symbol $\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{x}$ das skalare Produkt

$$z_0 \bar{x}_0 + z_1 \bar{x}_1 + \ldots + z_{p-1} \bar{x}_{p-1}$$

bezeichnen, haben wir

$$V(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) = V^* \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y} = \mathfrak{x} \, V\mathfrak{y}.$$

Nun können wir die Beziehung (7) auch so schreiben:

$$(8) \quad S_p(U\mathfrak{x}, U\mathfrak{y}) - \bar{\alpha} S_p(U\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) - \alpha S_p(\mathfrak{x}, U\mathfrak{y}) + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) S_p(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) = 0,$$

wobei

$$U = S_p^{-1}\mathrm{T}$$

ist. In der Tat, es ist

$$(9) \quad \begin{cases} S_p(U\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) = S_p S_p^{-1}\mathrm{T}\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y} = \mathrm{T}^*(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) \\ S_p(\mathfrak{x}, U\mathfrak{y}) = S_p \mathfrak{x} \cdot S_p^{-1}\mathrm{T}\mathfrak{y} = \mathrm{T}(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) \end{cases}$$

und

$$S_p(U\mathfrak{x}, U\mathfrak{y}) = S_p S_p^{-1}\mathrm{T}\mathfrak{x} \cdot S_p^{-1}\mathrm{T}\mathfrak{y} = \mathrm{T}^* S_p^{-1}\mathrm{T}(\mathfrak{x}, \mathfrak{y})$$

Es sei nun e_1 ein Pol der Matrix U, d. h. es sei

$$Ue_1 = \lambda_1 e_1.$$

Setzt man in (8) $\mathfrak{x} = \mathfrak{y} = e_1$ ein, so folgt

$$\lambda_1\bar{\lambda}_1 S_p(e_1, e_1) - \bar{\alpha}\lambda_1 S_p(e_1, e_1) - \alpha\bar{\lambda} S_p(e_1, e_1) + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) S_p(e_1, e_1) = 0,$$

oder da $S_p(e_1, e_1) > 0$, so folgt weiter

$$(10) \quad \lambda_1\bar{\lambda}_1 - \bar{\alpha}\lambda_1 - \alpha\bar{\lambda}_1 + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) = |\lambda - \alpha|^2 - r^2 = 0.$$

Also liegt jeder Eigenwert λ der Matrix U auf dem Kreise C.

Jetzt betrachten wir alle der Beziehung

$$S_v(e, g) = 0$$

genügende Vektoren g; sie bilden einen in Bezug auf U invarianten Unterraum. In der Tat, setzen wir in (8) $\mathfrak{x} = e_1$, $\mathfrak{y} = g$ ein, so bekommen wir

$$(\lambda_1 - \alpha) S_p(e_1, Ug) = 0$$

und da wegen (10), $\lambda_1 \neq \alpha$, so folgt, dass auch

$$S_p(e_1, Ug) = 0.$$

Da die Vektoren g einen invarianten Unterraum bilden, so muss unter ihnen ein Pol e_2 der Matrix U vorhanden sein:

$$Ue_2 = \lambda_2 e_2,$$

für welchen

$$S(e_1, e_2) = 0$$

gilt, also e_2 linear unabhängig von e_1 ist.

Nun betrachten wir einen in Bezug auf U invarianten Unterraum der Vektoren g derart, dass

$$S_p(e_1, g) = S_p(e_2, g) = 0$$

ist. In diesen Unterraume können wir einen dritten Pol e_3 finden, der von e_1 und e_2 linear unabhängig ist; denn setzen wir voraus, dass e_3 von e_1 und e_2 linear abhängig ist, d. h. gleich $se_1 + te_2$ ist, so hätten wir die Gleichung

$$S_p(e_3, e_3) = S_p(e_3, se_1 + te_2) = \bar{s}S_p(e_3, e_1) + \bar{t}S_p(e_3, e_2) = 0$$

bekommen, welche der Positivität der Form widerspricht.

Indem wir so das Verfahren vortsetzen, überzeugen wir uns von der Existenz eines Systems aus p Vektoren $e_1, e_2, \dots e_p$ derart, dass, erstens,

(11) $$Ue_i = \lambda_i e_i \qquad (i = 1, 2 \dots p)$$

gilt, wobei λ_i ein Punkt des Kreises C ist und, zweitens, die Vektoren e_i die Beziehungen

(12) $$S(e_i, e_k) = 0 \qquad (i \neq k)$$

genügen. Durch Normierung des Vektors e_i mit einem skalaren Factor können wir auch zu

(13) $$S(e_i, e_i) = 1 \qquad (i = 1, 2 \dots p)$$

gelangen.

Nun kann man jeder Vektor x mit Hilfe der Vektoren e_i in der Form

$$\mathsf{x} = \xi_1 e_1 + \xi_2 e_2 + \dots + \xi_n e_n$$

dargestellt werden, wobei

$$\xi_j = S(\mathsf{x}, g) = \sum_{k=0}^{p-1} e_{jk} x_k \qquad (j = 1, 2 \dots p)$$

ist. Auf Grund dieser Formeln und der Gleichungen (11), (12), (13) finden wir

(14) $$\begin{cases} S_p(\mathsf{x}, \mathsf{x}) = \sum_{j=1}^{p} \xi_j \bar{\xi}_j = \sum_{j=1}^{p} |e_{j0} x_0 + e_{j1} x_1 + \dots + e_{jp-1} x_{p-1}|^2 \\ S_p(U\mathsf{x}, \mathsf{x}) = \sum_{j=1}^{p} \lambda_j \xi_j \bar{\xi}_j = \sum_{j=1}^{p} \lambda_j |e_{j0} x_0 + e_{j1} x_1 + \dots + e_{jp-1} x_{p-1}|^2 \end{cases}$$

Es ist aber, gemäss (9)

$$\begin{cases} S_p(\mathsf{x}, \mathsf{x}) = \sum_{i,k=0}^{p-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k \\ S_p(U\mathsf{x}, \mathsf{x}) = \sum_{i,k=0}^{p-1} c_{i-1,k} x_i \bar{x}_k; \end{cases}$$

also der Vergleich unserer Formeln ergibt uns

$$\begin{cases} c_{ik} = \sum_{j=1}^{p} e_{ji} \bar{e}_{jk} \\ c_{i-1,k} = \sum_{j=1}^{p} \lambda_j e_{ji} \bar{e}_{jk} \end{cases}$$

Setzen wir in die obere Gleichung statt i den Wert $i+1$ ein und vergleichen sie mit der unteren Gleichung, so erhalten wir die Beziehungen

$$\sum_{j=1}^{p} -(e_{j,i+1} - \lambda_j e_{ji}) \bar{e}_{jk} = 0 \quad (i=0, 1, \dots p-2, \; k=0, 1, \dots p-1)$$

Da aber die Determinante $|e_{jk}| \neq 0$ ist, so muss

$$e_{j,i+k} - \lambda_j e_{j,i} = 0 \qquad (j=1, 2, \dots p, \; i=0, 1, \dots p-2),$$

also

(15) $$e_{j,i} = \lambda_j^i e_{j0} \qquad (j=1, 2, \dots p, \; i=0, 1, \dots p-1)$$

sein. Nun führen wir die Bezeichnungen $\rho_j = |e_{j0}|^2$ $(j=1, 2, \dots p)$ ein, und erhalten aus (14) und (15) die Gleichungen

$$\begin{cases} \sum_{i,k=0}^{p-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k = \sum_{j=1}^{p} \rho_j |x_0 + \lambda_j x_1 + \lambda_j^2 x_2 + \dots \lambda_j^{p-1} x_{p-1}|^2 \\ \sum_{i,k=0}^{p-1} c_{i+1,k} x_i \bar{x}_k = \sum_{j=1}^{p} \lambda_j \rho_j |x_0 + \lambda_j x_1 + \lambda_j^2 x_2 + \dots + \lambda_j^{p-1} x_{p-1}|^2 \end{cases}$$

Hier sind alle λ_i voneinander verschieden und die Zahlen $\rho_i > 0$, denn sonst wäre S_p eine singulare Form.

Aus diesen Formeln folgt:

(16) $$c_{ik} = \rho_1 \lambda_1^i \bar{\lambda}_1^k + \rho_2 \lambda_2^i \bar{\lambda}_2^k + \dots + \rho_p \lambda_p^i \bar{\lambda}_p^k \qquad (i=0, 1, \dots p, \; k=0, 1, \dots p-1)$$

Weil diese Darstellung für $i=p$, $k=p-1$ gilt, so ist sie, da

$$\bar{c}_{p,p-1}=c_{p-1,p},$$

auch für $i=p-1$, $k=p$ richtig; aus der Beziehung (6) für $i=k=p-1$ folgt weiter, dass sie auch für $i=p$, $k=p$ gilt.

Wir wollen nun beweisen, indem wir von n zu $n+1$ schliessen, dass diese Darstellung der c_{ik} auch für alle $i, k\leqslant n-1$ gelten. Gelten sie nämlich für $i, k\leqslant q-1$, wobei $q-1\geqslant p$ ist, so wollen wir ihre Gültigkeit auch für $i, k=q$ bewiesen.

In der Tat es sei

$$\begin{cases} c_{q0}=\rho_1\lambda_1^q+\rho_2\lambda_2^q+\ldots+\rho_p\lambda_p^q+\gamma \\ c_{0q}=\rho_1\bar{\lambda}_1^q+\rho_2\bar{\lambda}_2^q+\ldots+\rho_p\bar{\lambda}_p^q+\bar{\gamma} \end{cases}$$

dann finden wir aus den Grundbeziehungen

$$c_{q1}=\bar{\alpha}c_{q,0}+\alpha c_{q-1,1}+(r^2-\alpha\bar{\alpha})\,c_{q-1,0}$$

$$c_{q2}=\bar{\alpha}c_{q,1}+\alpha c_{q-1,2}+(r^2-\alpha\bar{\alpha})\,c_{q-1,1}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$c_{qq}=\bar{\alpha}c_{q,q-1}+\alpha c_{q-1,q}+(r^2-\alpha\bar{\alpha})\,c_{q-1,q-1}$$

die folgende. Ausdrücke für c_{qj} und c_{jq} $(j=0, 1, 2, \ldots q)$

$$\begin{cases} c_{qj}=\rho_1\lambda_1^q\bar{\lambda}_1^j+\rho_2\lambda_2^q\bar{\lambda}_2^j+\ldots+\rho_p\lambda_p^q\bar{\lambda}_p^j+\gamma\bar{\alpha}^j \\ c_{jq}=\rho_1\lambda_1^j\bar{\lambda}_1^q+\rho_2\lambda_2^j\bar{\lambda}_2^q+\ldots+\rho_p\lambda_p^j\bar{\lambda}_p^q+\bar{\gamma}\alpha^j \end{cases} \quad (j=0, 1, 2, \ldots q-1)$$

$$c_{qq}=\rho_1\lambda_1^q\bar{\lambda}_1^q+\ldots+\rho_p\lambda_p^q\bar{\lambda}_p^q+\gamma\alpha^q+\bar{\gamma}\alpha^q$$

und folglich erhält die Form $S_{q+1}(\mathrm{x}, \mathrm{x})$ die Darstellung

$$S_{q+1}(\mathrm{x}, \mathrm{x})=\sum_{j=1}^{p}\rho_j|x_0+\lambda_j x_1+\ldots+\lambda_j^q x_q|^2+$$

$$+\gamma x_q\sum_{j=1}^{q}\bar{\alpha}^j\bar{x}_j+\bar{\gamma}\bar{x}_q\sum_{j=1}^{q}\alpha^j x_j.$$

Setzen wir nun

$$X_j=x_0+\lambda_j x_1+\ldots+\lambda_j^q x_q,\quad U=\sum_{j=1}^{q}\alpha^j x_j,\quad V=\gamma x_q.$$

so bekommen wir die zerlegung unserer Form in $p+2$ Quadraten

$$S_{q+1}=\sum_{j=1}^{p}\rho_j X_j^2+U\overline{V}+V\overline{U}=\sum_{j=1}^{p}\rho_j X_j^2+\frac{1}{2}|U+V|^2-\frac{1}{2}|U-V|^2.$$

Ist $\gamma\neq 0$, so sind die Ausdrücke

$$X_1,\ X_2,\ \ldots\ X_p,\ U+V,\ U-V$$

linear unabhängig und daher kann man solche Wertesysteme $x_0, x_1, \ldots x_q$ finden, dass

$$X_1=X_2=\ldots=X_p=U+V=0$$

und dass $U-V\neq 0$ wird; dies aber der Positivität der Form S_{q+1} widerspricht.

Es gilt also die Beziehung (16) für alle $i, k\leqslant q$, und daher auch für

$$i, k\leqslant n-1.$$

Die Zahl p ist offenbar, dem Rang der Form

$$S_n(\chi,\chi)=\sum_{j=1}^{p}\rho_j|x_0+\lambda_j x_1+\ldots+\lambda_j^{n-1}x_{n-1}|^2$$

gleich, und hieraus folgt, dass

$$D_0>0,\ D_1>0,\ldots D_{p-1}>0$$

und

$$D_p=D_{p+1}=\ldots=D_n=0$$

ist.

Die Darstellung (1) ist eindeutig.

In der Tat setzen wir die Existenz anderer Gleichungen

$$c_{ik}=\tau_1\mu_1^{i}\overline{\mu}_1^{k}+\tau_2\mu_2^{i}\overline{\mu}_2^{k}+\ldots+\tau_s\mu_s^{i}\overline{\mu}_s^{k}\qquad (i,k=0,1\ldots n-1;\ \tau_j>0)$$

voraus, so hätten wir

$$S_n(\mathrm{x},\mathrm{x})=\sum_{j=1}^{s}\tau_j|x_0+\mu_j x_1+\ldots+\mu_j^{n-1}x_{n-1}|^2.$$

Es ist aber der Rang der Form S_n gleich p; also, ist $s=p$.

Ausserdem ist leicht zu sehen, dass μ_i die Wurzeln der Gleichung p-ter Ordnung

$$|\mathrm{T}^*-\lambda S_p|=|c_{i+1,k}-\lambda c_{ik}|=0$$

sind, deren Wurzeln auch λ_j sind; es stimmt also das Zahlensystem μ_j mit dem der λ_j überein, und hieraus folgt auch das Übereinstimmen der Zahlensysteme τ und ρ.

Unser Satz ist also völlig bewiesen.

Der Beweisgang des soeben bewiesenen Satzes gibt uns eine Möglichkeit noch einen interessanten Satz festzustellen, welcher in einem seiner Teile und nur in Verwendung auf Toeplitzschen Formen, bereits bekannt gewesen war.[1])

Satz II. *Wird die Form*

$$S_{p+1} = \sum_{i,k=0}^{p} c_{ik} x_i \bar{x}_k$$

durch den Kreis C normalisiert und ist ihr Abschnitt

$$S_p = \sum_{i,k=0}^{p-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k$$

eine positiv definite Form, so hat die Gleichung

$$(17)\qquad \begin{vmatrix} \lambda, & \lambda, & \ldots \lambda^{p-1}, & \lambda^p \\ c_{00}, & c_{01}, & \ldots c_{0p-1}, & c_{0p} \\ c_{10}, & c_{11}, & \ldots c_{1p-1}, & c_{1p} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ c_{p-1,0}, & c_{p-1,1}, & \ldots c_{p-1,p-1}, & c_{p-1,p} \end{vmatrix} = 0$$

ihre sämtliche Wurzeln innerhalb, ausserhalb oder auf diesem Kreise je nachdem die Determinante

$$D_p = \begin{vmatrix} c_{00}, & c_{01}, & c_{0p} \\ c_{10}, & c_{11}, & c_{1p} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ c_{p0}, & c_{p1}, & c_{pp} \end{vmatrix}$$

grösser, kleiner oder gleich Null ist.

[1]) Siehe Polya und Szegö. Aufgaben und Lehrsätze aus der Analysis, Bd. II, S. 116. Aufg. 72.

Beweis. Führen wir wie früher die Matrix $U = S_p^{-1}\mathrm{T}$ in Betracht, so bemerken wir, dass die Gleichung (17) mit der charakteristischen Gleichung der Matrix U übereinstimmt; denn, es ist

$$|U - \lambda E| = |S_p^{-1}\mathrm{T} - \lambda E| = |S_p^{-1}| \cdot |\mathrm{T} - \lambda S_p| = |S_p^{-1}|\, |c_{i+1,k} - \lambda c_{ik}| =$$

$$= |S_p^{-1}| \cdot \begin{vmatrix} 1 & \lambda & \lambda^2 & \lambda^p \\ c_{00} & c_{01} & c_{02} & c_{0p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{p-10} & c_{p-11} & c_{p-12} & c_{p-1p} \end{vmatrix}.$$

Daher ist der Fall $D_p = 0$ bereits auf der Seite erörtert.

Es sei nun $D_p \neq 0$. Dann sind die sämtliche Elemente γ_{ik} der Matrix $\mathrm{T}^* S_p^{-1}\mathrm{T}$ gleich $c_{i+1,k+1}$, ausser γ_{pp} für welches wir aus (4) bei $i = p - 1$, $k = p - 1$ den Ausdruck

$$\gamma_{pp} = c_{pp} - \frac{D_p}{D_{p-1}}$$

finden. Folglich müssen wir die Identität (9) bereits für $\mathfrak{y} = \mathfrak{x}$ durch.

$$S_p(U\mathfrak{x}, U\mathfrak{x}) - \bar{\alpha} S_p(U\mathfrak{x}, \mathfrak{x}) - \alpha S_p(\mathfrak{x}, U\mathfrak{x}) +$$
$$+ (\alpha\bar{\alpha} - r^2) S_p(\mathfrak{y}, \mathfrak{y}) = - \frac{D_p}{D_{p-1}} |x_p|^2$$

ersetzen.

Es sei nun λ ein Eigenwert des Matrix U und e ihr entsprechender Pol. Wir setzen in der oben aufgeschriebenen Identität

$$\mathfrak{x} = e(e_0, e_1, \dots e_{p-1})$$

und erhalten

$$(18) \qquad \{|\lambda - \alpha|^2 - r^2\} S_p(e, e) = - \frac{D_p}{D_{p-1}} |e_{p-1}|^2$$

Es bleibt also zu beweisen, dass $e_p \neq 0$ ist; da $e_p \neq 0$ gesetzt, so folgt aus (18), dass $|\lambda - \alpha|^2 - r^2$ dasselbe Vorzeichen wie $-D_p$ hat, d. h. was zu beweisen war.

Der Vektor e genügt aber, unserer Verabredung gemäss, der Gleichung

$$Ue = S_p^{-1}\mathrm{T}e = \lambda e$$

und daher ist

$$(19) \qquad \mathrm{T}e = \lambda S_p e \quad \text{oder} \quad \sum_{k=0}^{p-1} c_{i+1,k} e_k - \lambda \sum_{k=0}^{p-1} c_{ik} e_k = 0 \qquad (i = 0, 1, \dots p)$$

Es sei nun

$$e_p = e_{p-1} = \ldots = e_r = 0, \ e_{r-1} \neq 0.$$

Dann liegt λ wegen (18) auf dem Kreise C.

Wir führen den Vektor $g(e_0, e_1, \ldots e_{r-1})$ von der Ordnung r in Betracht ein. Da

$$e_r = e_{r+1} = \ldots = e_p = 0,$$

so folgt aus (19), dass auch

$$U_r^* g = \lambda g,$$

wobei

$$U_r = S_r^{-1} \mathrm{T}_r \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots r-1)$$

und

$$\mathrm{T}_r = \| c_{i+1, k} \| \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots r-1)$$

ist.

Analogisch dem Vorangehendem können wir wiederum

$$\{|\lambda - \alpha|^2 - r^2\} S_r(g, g) = \frac{D_r}{D_{r-1}} |e_{r-1}|^2$$

schreiben, und da λ den in Paranthesen stehenden Ausdruck in Null verwandelt, und $e_{r-1} \neq 0$, so muss folglich $D_r = 0$ sein, was aber der Positivität der Form S_p widerspricht.

Es ist also $e_{p-1} \neq 0$ und unser Satz ist bewiesen.

§ 2. Über verallgemeinertes trigonometrisches Momentenproblem

Das von G. Herglotz[1]) gestelltes trigonometrisches Momentenproblems kann man in solcher Weise verallgemeinern.

Wenn eine unendliche Folge complexer Zahlen $c_0, c_1, c_2 \ldots$ gegeben ist, so soll eine positive additive Funktion σ des C-Kreisbogens gefunden werden, die den Gleichungen genügt

$$c_k = \int_{(C)} z^k \, d\sigma, \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots)$$

wo die Integrale im Stieltjesschen Sinne genommen sind.

[1]) G. Herglotz (das zitierte Memoire, S. 508—510).

Wir geben diesem Probleme die folgende Lösung:

Satz 3. *Das verallgemeinerte trigonometrische Momentenproblem*

$$\int\limits_{(C)} z^k \, d\sigma = c_k \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots)$$

ist dann und nur dann lösbar, wenn die unendliche Form

$$\sum_{i,k=0}^{\infty} c_{ik} x_1 \bar{x}_k,$$

die durch den Kreis C normalisiert wird und bei welcher

$$c_{k0} = c_k, \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots \infty)$$

nur nichtnegative Abschnitte

$$\sum_{i,k=0}^{n-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k$$

hat.

Beweis. Die Notwendigkeit der übergezählten Bedingungen für die Existenz der Funktion σ wird sehr einfach festgesetzt.

In der Tat, wenn

$$c_{k0} = c_k = \int\limits_{(C)} z^k \, d\sigma \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots \infty)$$

ist und die unendliche Form $\sum\limits_{i,k=0}^{\infty} c_{ik} x_i \bar{x}_k$ durch den Kreis C normalisiert wird, so ist auch

$$c_{ik} = \int\limits_{(C)} z^i \bar{z}^k \, d\sigma, \qquad (i, k = 0, 1, 2 \ldots \infty) \tag{20}$$

denn, erstens, die Werte von $c_{00}, c_{10}, c_{20}, \ldots$ bestimmen eindeutig die Werte von allen c_{ik} $(i, k = 0, 1, 2 \ldots \infty)$, die zu ihnen in der Beziehung

$$c_{i+1,k+1} - \bar{\alpha} c_{i+1,k} - \alpha c_{i,k+1} + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) c_{ik} = 0 \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots \infty)$$

stehen, und zweitens, auch

$$\int\limits_{(C)} z^{i+1} \bar{z}^{k+1} d\sigma - \bar{\alpha} \int\limits_{(C)} z^{i+1} \bar{z}^{k+1} d\sigma - \alpha \int\limits_{(C)} z^i \bar{z}^{k+1} d\sigma + (\alpha\bar{\alpha} - r^2) \int\limits_{(C)} z^i \bar{z}^k d\sigma =$$

$$= \int\limits_{(C)} \{|z - \alpha|^2 - r^2\} z^i \bar{z}^k \, d\sigma = 0 \qquad (i, k = 0, 1, \ldots \infty)$$

gelten.

Andererseits, sind die Formeln (20) richtig, so folgt

$$S_n = \sum_{i,k=0}^{n-1} c_{ik} x_i \bar{x}_k = \int_{(C)} |x_0 + x_1 z + \ldots + x_{n-1} z^{n-1}|^2 d\sigma \geqslant 0.$$

Dass aber die Bedingungen des Satzes 3 auch hinreichend sind, kann man durch ein schon lange ausgearbeitetes Verfahren bestätigen. Daher wollen wir nur auf seine Hauptpunkte hinweisen.

Werden alle Abschnitte S_n durch den Kreis C normalisiert und sind sie alle nichtnegativ, so können zwei Fälle vorhanden sein.

Fall 1. Einige aus der D_n

$$D_n = \begin{vmatrix} c_{00} & \ldots & c_{0n} \\ c_{n0} & \ldots & c_{nn} \end{vmatrix}$$

gleich Null sind.

Fall 2. Alle $D_n > 0$ sind.

Wir betrachten zuerst den Fall 1.

Es sei unter D_n, D_p die erste verschwindende Determinante. Dann sind wegen des Satzes 1

$$D \;= D_{p+1} = D_{p+2} = \ldots = 0$$

und

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{p} \rho_j \lambda_j^i \bar{\lambda}_j^k \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots \infty)$$

Wir definieren eine additive Treppenfunktion $\sigma_p(l)$ des Bogens «l» des Kreises C durch die Bedingung: $\sigma_p(l)$ = der Summe derjenigen ρ_j, bei denen die entsprechenden λ_j auf den Bogen l fallen; dann ist, offenbar,

$$c_{ik} = \int_{(C)} z^i \bar{z}^k d\sigma_p \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots \infty)$$

Übergehen wir jetzt zum Falle 2.

Führen wir die neue Form

$$S_n'(\mathfrak{x}, \mathfrak{x}) = \sum_{i,k=0}^{n-1} c_{ik}^{(n)} x_i \bar{x}_k$$

in Betracht ein, mit den Koeffizienten $c_{ik}^{(n)}$, die wir in folgender Weise definieren wollen:

$$\begin{cases} c_{ik}^{(n)} = c_{ik} & (i, k = 0, 1, 2, \ldots n-2) \\ c_{n-1,j}^{(n)} = \bar{c}_{j,n-1}^{(n)} = c_{n-1,j} + \gamma\bar{\alpha}^j & (j = 0, 1, \ldots n-2) \\ c_{n-1,n-1}^{(n)} = c_{n-1,n-1} + \gamma\bar{\alpha}^{n-1} + \bar{\gamma}\alpha^{n-1} & \end{cases}$$

Es ist leicht zu verifizieren, dass jede solche Form bei beliebigem Werte von γ durch den Kreis C normalisiert wird. Wir wählen aber γ so, dass

$$D_{n-1} = \begin{vmatrix} c_{00}^{(n)} & \ldots & c_{0n-1}^{(n)} \\ c_{n-10}^{(n)} & \ldots & c_{n-1,n-1}^{(n)} \end{vmatrix} = 0$$

werde. Dann kann man, nach dem Satze 1, wie eben gezeigt wurde, eine Treppenfunktion derart konstruieren, dass

$$c_{ik}^{(n)} = \int_{(C)} z^i \bar{z}^k \, d\sigma \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots n-1)$$

Die Funktionen σ_n werden beschränkt sein, da

$$\int_{(C)} d\sigma_n = c_{00}^{(n)} = c_{00} \qquad (n = 1, 2, \ldots \infty)$$

Hieraus kann man nach dem Grommerschen Auswahlprinzip[1]) eine Folge der Funktionen σ_n wählen, die zu einer Funktion σ «im wesentlichen» (d. h. in allen Stetigkeitspunkte von σ) konvergiert.

Für diese Folge ist auf Grund des Helly'schen Theorems[2])

$$\int_{(C)} z^i \bar{z}^k \, d\sigma = \lim_{k\to\infty} \int_{(C)} z^i \bar{z}^k \, d\sigma_{h_\nu} = c_{ik} \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots \infty$$

Unser Satz ist also bewiesen; wir wollen aber auch zeigen, wie die additive Funktion σ, die die Lösung unseres Momentenproblems gibt, durch die Koeffizienten $c_0, c_1, c_2 \ldots$ ausgedrückt wird.

1) J. Grommer. Crelles Journ., Bd. 144; vgl. auch O. Perron. Die Lehre von den Kettenbrüchen, S. 394.

2) E. Helly. Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., 121 (1912), oder A. Wintner. Spektraltheorie der unendlichen Matrizen, Leipzig (1929), S. 89.

Jeden Punkt z des Kreises C kann man in der Gestalt $z = \alpha + re^{i\varphi}$ darstellen. Wir bezeichnen durch $\sigma(\varphi)$ den Wert der Funktion σ für den Bogen l, welcher aus den Punkten $\alpha + re^{i\psi}$ $(0 \leqslant \psi \leqslant \varphi)$ gebildet wir.

Dann haben wir

$$c_n = \int_0^{2\pi} (\alpha + re^{i\varphi})^n \, d\sigma = g_0 \alpha^n + g_1 \binom{n}{1} \alpha^{n-1} r + \tag{21}$$
$$+ g_2 \binom{n}{2} \alpha^{n-2} r^2 + \ldots + g_n r^n,$$

wobei wir durch g_n das Integral

$$g_n = \int_0^{2\pi} e^{ni\varphi} \, d\sigma(\varphi) \qquad (n = 0, 1, \ldots \infty) \tag{22}$$

bezeichnet haben.

Die Zahlen g_i werden aus den Gleichungen (21) durch die Zahlen c_i eindeutig bestimmt, und nämlich, es wird

$$r^n g_n = c_0 \alpha^n - \binom{n}{1} c_1 \alpha^{n-1} + \binom{n}{2} c_2 \alpha^{n-2} + \ldots + (-1)^n c_n \text{ [1]} \qquad (n = 0, 1, \ldots \infty)$$

Unter Benutzung der partieller Integration finden wir weiter aus (22)

$$g_n = \sigma(2\pi) - ni \int_0^{2\pi} e^{ni\varphi} \sigma(\varphi) \, d\varphi = g_0 - ni \int_0^{2\pi} e^{ni\varphi} \sigma(\varphi) \, d\varphi$$

oder

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} e^{ni\varphi} \sigma(\varphi) \, d\varphi = \frac{g_n - g_0}{\pi n} i$$

Hieraus wird die monotone Funktion σ, wie es leicht zu bestätigen ist, in allen ihren Stetigkeitspunkten durch die Fouriersche Reihe

$$\sigma(\varphi) = \frac{1}{\pi} \sum \frac{a_n \sin n\varphi + b_n \cos n\varphi}{n} - \frac{g_0}{2\pi} \varphi$$

dargestellt, wobei $g_n = a_n + ib_n$ ist.

[1] Das zeigt uns nebenbei, das unser Momentenproblem in dies von G. Herglotz überführbar ist.

М. Г. КРЕЙН. ОБ ОДНОМ НОВОМ КЛАССЕ ЭРМИТОВЫХ ФОРМ И ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ

РЕЗЮМЕ

Уравнение всякой алгебраической кривой L можно представить в виде

$$\sum_{p,q=0}^{r} g_{pq} z^p \bar{z}^q = 0, \qquad (g_{in} = \bar{g}_{ki})$$

где $z = x + iy$ и другой чертой обозначается переход к комплексно сопряженной величине. Эрмитову форму

$$\sum_{i,k=0}^{n} C_{in} x_i \bar{x}_k \qquad (c_{ik} = \bar{c}_{ki})$$

автор называет «нормализируемой» кривой L, если ее коеффициенты C_{ik} удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\sum_{p,q=0}^{r} G_{pq} C_{i+p,\, k+q} = 0. \qquad (i, k = 0, 1, 2, \ldots h.\ r)$$

Если кривая L является прямой $z - \bar{z} = 0$, то нормализируемая форма будет формой Hankel'я $(C_{ik} = C_{i+k})$, если L — круг $z\bar{z} - 1 = 0$, то форма будет формой Toeplitz'a.

В настоящем сообщении изучаются формы, нормализируемые любым кругом. С помощью этих форм дается решение обобщенной проблемы тригонометрических моментов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ОРБИТА МАЛОЙ ПЛАНЕТЫ 659 НЕСТОР ПО НАБЛЮДЕНИЯМ ЗА 1908—1931 ГОДЫ

Н. М. МИХАЛЬСКОГО

(*Представлено академиком* А. А. Белопольским)

1. В Известиях Академии Наук СССР за 1932 г. (VII серия, отделение матем. и естеств. наук, № 7)[1] мною выведена, на основании наблюдений Нестора за 1908—1919 гг., система (V) элементов орбиты этого астероида.[2]

Система эта такова:

НЕСТОР 659

Эпоха и оскуляция 1919 июль 4.0, среднее Гриничское время[3]

Эклиптика и среднее равноденствие 1920.0

$$\left.\begin{array}{rl} \text{Средняя долгота эпохи } \varepsilon = & 182^\circ\ 2'\ 22''.3 \\ \text{Долгота перигелия } \tilde{\omega} = & 321\ 14\ 24.1 \\ \text{Долгота восходящего узла } \theta = & 350\ \ 5\ 50.7 \\ \text{Наклонность } \varphi = & 4\ 31\ 43.9 \\ \text{Угол эксцентриситета } \psi = & 6\ \ 8\ 33.4 \end{array}\right\} \quad (V)$$

Среднее суточное (звездное) движение $n = 299''.62477$

В настоящем исследовании я улучшаю систему (V), пользуясь наблюдениями Нестора за 1908—1931 гг. При этом я учитываю возмущения

[1] Эту статью в дальнейшем будем для краткости обозначать через M_1; через M_2 и M_3 будем обозначать мои статьи в Astronomische Nachrichten, Bd. 238, № 5694, и Bd. 244, № 5850.

[2] См. также мою предварительную статью в Astronomische Nachrichten, Bd. 246, № 5883.

[3] Ср. Гринич. время $= U.\ T. - 0^d.5$; в дальнейшем все моменты выражены в среднем Гриничском времени.

Нестора от восьми больших планет: Меркурия, Венеры, Земли, Марса, Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна; значения масс этих планет взяты согласно Ньюкомбу (Newcomb).[1] Как увидим далее (формулы (2_6)) возмущения Нестора от Нептуна крайне малы; поэтому влиянием Плутона (масса которого, повидимому, меньше массы Нептуна) можем пренебречь.

2. Обратимся к наблюдениям Нестора за 1908—1931 гг. Для периода 1908—1919 гг. я воспользовался 11 нормальными местами, данными Кристензеном (Kristensen),[2] предварительно отнеся их к среднему экватору 1920.0 (введенные поправки $\Delta_4 \alpha$, $\Delta_4 \delta$ за прецессию даны далее в таблице IX). Кроме того, я приписал VIII нормальному месту вес 2, вместо веса 1.[3] Полученные таким образом нормальные места I—XI даны дальше, в таблице X.

Наблюдений периода 1920—1931 гг., достаточно точных, мне известно 13;[4] наблюдатели и журналы наблюдений поименованы в табл. I; там же указаны моменты наблюдений, не уменьшенные на аберрационное время. В координаты Нестора, указанные наблюдателями в журнале наблюдений, я внес следующие поправки. Во-первых, ко всем этим координатам я придал поправки $\frac{P\alpha}{\rho}$, $\frac{P\delta}{\rho}$ за параллакс (см. таблицу II); во-вторых, координаты, данные Буртоном (Burton), я привел с видимого места на среднее (путем вычитания поправок $\Delta_1 \alpha$, $\Delta_1 \delta$ таблицы II); в третьих, к координатам, указанным Струве (Struve) для 1927 г. и Ван Байсбруком (Van Biesbroeck) для 1928 г., я придал поправки за прецессию ($\Delta_2 \alpha$, $\Delta_2 \delta$, табл. II). В результате я получил геоцентрические координаты α (прямое восхождение) и δ (склонение), отнесенные к среднему экватору начала соответствующих годов; эти координаты даны в таблице I (см. стр. 1279).

Для вычисления поправок за параллакс и для определения аберрационного времени я находил геоцентрическое расстояние ρ Нестора по формулам:

$$\xi_1 = r_1 \cdot [\cos(\lambda_0' - \theta) \cos u + \sin(\lambda_0' - \theta) \sin u \cos \varphi]$$

$$\rho^2 = r_1^2 + r^2 - 2\xi_1 r,$$

[1] См., например, «Connaissance des temps», 1915, стр. XV; для Земли взято значение суммы ⊕ + ☾.

[2] Publikationer og mindre Meddelelser fra Københavns Observatorium, № 37, стр. 8.

[3] В исследовании Кристензена и в журнале наблюдений A. N., Bd. 227, стр. 124, я не усмотрел оснований для уменьшения веса этого нормального места.

[4] За недостатком в Одессе литературы, быть может, некоторые наблюдения много пропущены.

Таблица I

Наблюдения Нестора за 1920—1931 гг.

№№	Среднее Гринвичское время	Экватор	α	δ	O — C		Наблюдатель	Источник
					$(\Delta\alpha)_V$	$(\Delta\delta)_V$		
1	1924 Окт. 6 37440	1924.0	$22^h49^m19^s.52$	— 7°47′42″.2	+1ˢ.71	+13″.7	Jekhowsky	J. O., 9
2	1925 » 15 70790	1925.0	1 26 0.25	+12 27 1.6	+1.82	+10.9	Burton	A. J., 36
3	1925 » 19 61858 . . .	1925.0	1 23 55.51	+12 16 40.2	+1.83	+10.0	»	
4	1925 » 23 64002	1925.0	1 21 48.74	+12 5 52.2	+1.87	+11.6	»	
5	1925 Ноябрь 9 61952	1925.0	1 13 46.82	+11 21 52.3	+2.49	+17.1	»	
6	1925 » 15 35554	1925.0	1 11 33.79	+11 8 44.2	+1.60	+ 9.7	Jekhowsky	J. O., 9
7	1925 » 20 34317	1925.0	1 9 55.76	+10 58 41.3	+1.58	+ 9.4	»	
8	1927 Дек. 21 74184	1927.0	6 1 40.99	+28 52 20.7	+0.28	— 5.0	Struve	A. J., 39
9	1927 » 23 73501	1927.0	6 0 29.43	+28 52 10.9	+0.66	— 3.3	»	
10	1928 Янв. 20 71023	1928.0	5 45 33.14	+28 38 8.9	+0.47	— 2.9	Van Biesbroeck	
11	1929 Февр. 1 59987	1929.0	7 56 49.62	+25 2 53.2	+0.21	— 3.7	»	A. N., 235
12	1929 » 9 70280	1929.0	7 52 46.25	+25 8 41.6	+0.12	—30.9	»	
13	1931 Март 19 80174 . . .	1931.0	11 23 14.74	+ 3 49 31.8	—0.85	— 1.1	»	A. J., 41

Таблица II

Поправки к наблюдениям 1920—1931 гг.

№№	$\lg\rho$	Абер. время	$\frac{P\alpha}{\rho}$	$\frac{P\delta}{\rho}$	$\Delta_1\alpha$	$\Delta_1\delta$	$\Delta_2\alpha$	$\Delta_2\delta$	$\Delta_3\alpha$	$\Delta_3\delta$
					s	″	s	″	s	″
1	0.57992	$0^d.02193$	$-0^s.02$	$+1''.6$	—	—	—	—	$+1^s.08$	$+6''.5$
2	0.59022	0.02246	0.00	+1.0	$+2^s.85$	$+14''.8$	—	—	—	—
3	0.5 066	0.02248	−0.06	+1.0	+2.86	+15.0	—	—	—	—
4	0.59168	0.02253	−0.03	+1.0	+2.89	+15.4	—	—	—	—
5	0.60174	0.02306	−0.01	+1.0	+2.88	+16.1	—	—	—	—
6	0.60708	0.02335	−0.03	+0.9	—	—	—	—	—	—
7	0.61239	0.02363	−0.02	+0.9	—	—	—	—	—	—
8	0.65618	0.02614	0.00	+0.5	—	—	$+7^s.62$	$-0''.3$	—	—
9	0.65632	0.02615	0.00	+0.5	—	—	+7.62	−0.1	—	—
10	0.67048	0.02702	+0.04	+0.5	—	—	+11.40	+3.8	+1.30	+1.4
11	0.67818	0.02750	−0.06	+0.7	—	—	—	—	+1.42	−3.4
12	0.68257	0.02778	+0.01	+0.6	—	—	—	—	—	—
13	0.67240	0.02714	+0.04	+1.2	—	—	—	—	+1.24	−8.0

где r_1 и λ_0' суть радиус-вектор Земли и ее гелиоцентрическая долгота; r, u, θ и φ суть радиус-вектор Нестора, аргумент широты его, долгота восходящего узла орбиты Нестора и наклонность ее. Значения r_1 и λ_0' находим из ежегодника;[1] величины же r, u, θ и φ мне были известны для ряда равноотстоящих моментов из механической квадратуры, которую я вел для учета влияния Юпитера и Сатурна. Значения $\lg\rho$ даны в таблице II для 13 моментов наблюдений за 1920—1931 годы; там же даны соответствующие значения аберрационного времени.

3. Возмущения Нестора, вызываемые Юпитером и Сатурном, начиная от эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0 (ср. Гр. вр.) и далее — до 1932 г., мною вычислялись по методу механической квадратуры (изменение произвольных постоянных, с интервалом в 160 дней, эклиптика 1920.0; элементы Нестора изменялись с каждым интервалом). Соответствующие данные указаны в помещенной табл. III, аналогичной таблицам 3 и 4 статьи M_1, которые позволяют вычислять возмущения Нестора от Юпитера и Сатурна, начиная от эпохи $t_0 = 1908$ апрель 12.0 (ср. Гр. вр.) и далее — до 1919 г.

В настоящем исследовании нам надо будет знать возмущения Нестора, происходящие от восьми больших планет, начиная от эпохи $T_0 = 1919$

[1] Долготу λ_0' я еще приводил к эклиптике 1920.0, которая мне служила основной плоскостью при ведении механической квадратуры.

июль 4.0, как вперед — до 1931 г., так и назад — до 1908 г. (именно, для 11 моментов нормальных мест I—XI табл. X).

Механической квадратуры назад от эпохи T_0 я не вел, но воспользовался возмущениями, ранее вычисленными (в работах M_1, M_2, M_3) при начальной эпохе $t_0 = 1908$ апр. 12.0, при помощи следующих формул:

Буквой θ обозначим какой-либо из элементов ε, $\tilde{\omega}$, θ, φ, ψ, n. Возмущение элемента θ, происходящее за время от начальной эпохи τ_0 до некоторого момента $\tau_1 = \tau_0 + \tau$, обозначим через $|\delta\theta|_{\tau_0}^{\tau_1}$; так что:

$$|\delta\theta|_{\tau_0}^{\tau_1} = \int_0^\tau \frac{d\theta}{d\tau} \cdot d\tau,$$

где производная $\frac{d\theta}{d\tau}$ определена известными формулами Небесной механики[1] и потому является некоторой функцией $\varphi(\tau)$; возмущение же средней долготы l планеты,[2] происходящее за время от эпохи τ_0 до момента τ_1, вычисляется по формуле:

$$|\delta l|_{\tau_0}^{\tau_1} = |\delta\varepsilon|_{\tau_0}^{\tau_1} + |\delta\rho|_{\tau_0}^{\tau_1},$$

где

$$|\delta\rho|_{\tau_0}^{\tau_1} = \int_0^\tau |\delta n|_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau.$$ [3]

Тогда возмущения, нарастающие от эпохи T_0 до момента t, выразятся через возмущения, нарастающие от эпохи t_0 до того же момента t, следующим образом:

$$|\delta\theta|_{T_0}^{t} = |\delta\theta|_{t_0}^{t} - |\delta\theta|_{t_0}^{T_0}$$

$$|\delta l|_{T_0}^{t} = \left\{|\delta\varepsilon|_{t_0}^{t} - |\delta\varepsilon|_{t_0}^{T_0}\right\} + \left\{|\delta\rho|_{t_0}^{t} - |\delta\rho|_{t_0}^{T_0} - |\delta n|_{t_0}^{T_0} \cdot (t - T_0)\right\} = \quad (1)$$

$$= |\delta l|_{t_0}^{t} - |\delta l|_{t_0}^{T_0} - |\delta n|_{t_0}^{T_0} \cdot (t - T_0).$$

Формулы эти легко получаются простым преобразованием определенных интегралов.

[1] См., напр., Тиссеран (Tisserand), Traité de Méc. Cél, т. I, стр. 190, форм. (2).

[2] Невозмущенная долгота

$$l = \varepsilon + n(\tau_1 - \tau_0).$$

[3] Аналитический состав функции $\varphi(\tau)$, а, значит, и интеграла $\int_0^\tau |\delta n|_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau$, иногда может быть известен; см., напр., статьи M_2 и M_3.

Ряды сумм механ

Средний Гриничский полдень	♃						
	${}^{I}f_{\varphi}$	f_{θ}	${}^{I}f_{\tilde{\omega}}$	${}^{I}f_{n}$	${}^{II}f_{n}$	${}^{I}f_{\varepsilon}$	${}^{I}f_{\psi}$
1919 апрель 15							
	— 0″.02	0″.00	— 3″.43	— 0″.097		— 0″.05	— 0″.68
сентябрь 22					— 0″.19		
	— 0.02	— 0.01	— 343.60	— 2.414		+ 99.52	+ 23.92
1920 февраль 29					— 2.60		
	+ 0.12	+ 0.71	— 563.89	— 2.716		+ 198.41	+ 70.03
август 7					— 5.32		
	+ 0.21	+ 1.46	— 650.03	— 1.490		+ 294.72	+116.84
1921 январь 14					— 6.81		
	+ 0.17	+ 0.91	— 612.83	+ 0.571		+ 386.80	+163.73
июнь 23					— 6.24		
	+ 0.06	— 1.53	— 483.37	+ 2.604		+ 473.38	+206.59
ноябрь 30					— 3.64		
	— 0.02	— 4.89	— 300.94	+ 3.699		+ 553.71	+243.64
1922 май 9					+ 0.06		
	— 0.03	— 6.97	— 99.78	+ 3.017		+ 627.49	+275.45
октябрь 16					+ 3.08		
	— 0.05	— 5.67	+ 100.94	— 0.104		+ 694.79	+304.14
1923 март 25					+ 2.98		
	— 0.28	— 0.39	+ 300.87	— 6.074		+ 755.91	+332.16
сентябрь 1					— 3.10		
	— 0.91	+ 7.44	+ 515.36	— 15.024		+ 811.28	+361.14
1924 февраль 8					— 18.12		
	— 2.02	+ 14.84	+ 767.56	— 26.848		+ 861.46	+391.27
июль 17					— 44.97		
	— 3.53	+ 18.65	+1079.73	— 41.249		+ 907.14	+421.07
декабрь 24					— 86.22		
	— 5.22	+ 16.71	+1465.90	— 57.819		+ 949.15	+447.80
1925 июнь 2					— 144.04		
	— 6.80	+ 9.02	+1927.81	— 76.102		+ 988.53	+468.08
ноябрь 9					— 220.14		
	— 8.00	— 2.14	+2453.75	— 95.638		+1026.51	+478.43
1926 апрель 18					— 315.78		
	— 8.69	— 12.86	+3019.23	—115.981		+1064.49	+475.95
сентябрь 25					— 431.76		
	— 8.91	— 18.72	+3589.44	—136.705		+1104.03	+458.74
1927 март 4					— 568.46		
	— 8.87	— 16.22	+4122.36	—157.391		+1146.74	+426.36
август 11					— 725.86		
	— 8.87	— 3.98	+4573.40	—177.627		+1194.14	+380.11
1928 январь 18					— 903.48		
	— 9.22	+ 16.78	+4901.44	—197.013		+1247.54	+323.07
июнь 26					—1100.50		
	—10.10	+ 42.56	+5075.19	—215.169		+1307.91	+259.99
декабрь 3					—1315.66		
	—11.53	+ 68.72	+5079.15	—231.758		+1375.75	+196.70
1929 май 12					—1547.42		
	—13.32	+ 90.99	+4917.24	—246.489		+1451.10	+139.45
октябрь 19					—1793.91		
	—15.16	+106.54	+4613.72	—259.122		+1533.53	+ 94.01
1930 март 28					—2053.03		
	—16.74	+114.99	+4210.92	—269.484		+1622.17	+ 64.91
сентябрь 4					—2322.52		
	—17.82	+117.95	+3763.78	—277.460		+1715.81	+ 54.73

Таблица III

ской квадратуры

♄						
$^{I}f_{\varphi}$	$^{I}f_{\theta}$	$^{I}f_{\tilde{\omega}}$	$^{I}f_{n}$	$^{II}f_{n}$	$^{I}f_{\varepsilon}$	$^{I}f_{\psi}$
+0″.01	+ 0″.01	+ 0″.83	+ 0″.051	+ 0″.34	— 0″.35	+ 0″.19
—0.08	— 0.22	+155.17	+ 6.931	+ 7.27	— 7.36	+ 13.54
—0.30	— 1.31	+284.68	+12.410	+ 19.68	— 8.84	+ 22.62
—0.51	— 3.10	+386.99	+16.518	+ 36.20	— 6.94	+ 28.31
—0.66	— 5.06	+462.13	+19.377	+ 55.58	— 3.17	+ 31.65
—0.74	— 6.70	+512.30	+21.140	+ 76.72	+ 1.38	+ 33.65
—0.76	— 7.69	+541.37	+21.966	+ 98.69	+ 5.96	+ 35.15
—0.76	— 7.90	+554.39	+22.015	+120.70	+10.06	+ 36.79
—0.77	— 7.40	+557.06	+21.449	+142.15	+13.33	+ 38.96
—0.81	— 6.41	+554.94	+20.432	+162.58	+15.57	+ 41.79
—0.90	— 5.25	+552.63	+19.133	+181.72	+16.69	+ 45.17
—1.05	— 4.28	+553.01	+17.711	+199.43	+16.69	+ 48.82
—1.24	— 3.80	+556.96	+16.309	+215.74	+15.63	+ 52.44
—1.46	— 4.05	+563.73	+15.042	+230.78	+13.62	+ 55.77
—1.69	— 5.15	+571.61	+13.991	+244.77	+10.82	+ 58.69
—1.90	— 7.10	+578.80	+13.203	+257.97	+ 7.40	+ 61.20
—2.07	— 9.81	+583.95	+12.696	+270.67	+ 3.52	+ 63.42
—2.19	—13.11	+586.47	+12.468	+283.14	— 0.63	+ 65.51
—2.25	—16.79	+586.47	+12.504	+295.64	— 4.89	+ 67.65
—2.25	—20.62	+584.63	+12.781	+308.42	— 9.11	+ 69.96
—2.19	—24.37	+581.99	+13.274	+321.69	—13.16	+ 72.54
—2.07	—27.84	+579.78	+13.957	+335.65	—16.93	+ 75.44
—1.91	—30.86	+579.24	+14.803	+350.45	—20.31	+ 78.64
—1.71	—33.32	+581.46	+15.787	+366.24	—23.19	+ 82.10
—1.49	—35.15	+587.32	+16.881	+383.12	—25.50	+ 85.73
—1.27	—36.33	+597.34	+18.057	+401.18	—27.15	+ 89.42
—1.06	—36.90	+611.57	+19.282		—28.09	+ 93.03

Средний Гринич-ский полдень	♃						
	${}^{\mathrm{I}}f_{\varphi}$	${}^{\mathrm{I}}f_{\theta}$	${}^{\mathrm{I}}f_{\tilde{\omega}}$	${}^{\mathrm{I}}f_{n}$	${}^{\mathrm{II}}f_{n}$	${}^{\mathrm{I}}f_{\varepsilon}$	${}^{\mathrm{I}}f_{\psi}$
1931 февраль 11					−2599″.98		
	−18″.36	+118″.10	+3332″.25	−283″.016		+1812″.92	+ 63″.74
июль 21					−2882.99		
	−18.47	+117.87	+2971.97	−286.227		+1911.77	+ 89.76
декабрь 28					−3169.22		
	−18.37	+118.35	+2724.44	−287.335		+2010.40	+128.42
1932 июнь 5					−3456.56		

Для пользования формулами (1) надо знать возмущения за время от эпохи t_0 до эпохи T_0. При помощи таблиц 1—6 статьи M_1 и формул (D_1), (D_2) статьи M_2 можем определить возмущения Нестора за время от t_0 до T_0, происходящие от совместного влияния восьми больших планет. В таблице IV даны соответствующие результаты.

Таблица IV

Возмущения Нестора от совместного влияния восьми больших планет за время от эпохи $t_0 = 1908$ апр. 12.0 до эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0.

$$|\delta l|_{t_0}^{T_0} = - \quad 13'57''.7$$
$$|\delta\tilde{\omega}|_{t_0}^{T_0} = + 1^{\circ}55'57''.5$$
$$|\delta\theta|_{t_0}^{T_0} = - \quad 4'\ 4''.0$$
$$|\delta\varphi|_{t_0}^{T_0} = - \quad 5''.1$$
$$|\delta\psi|_{t_0}^{T_0} = + \quad 1'29''.0$$
$$|\delta n|_{t_0}^{T_0} = - \quad 1''.59087$$

Покажем пример применения формул (1). Вычислим, например, возмущение от Юпитера средней долготы Нестора за время от эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0 до момента $t = 1917$ дек. 21.0. Пользуясь данными таблицы 3 статьи M_1, составляем нужные разности и затем находим:[1]

$$|\delta\varepsilon|_{t_0}^{t} = + 23'35'', \quad |\delta\rho|_{t_0}^{t} = - 21'58'', \quad |\delta l|_{t_0}^{t} = + 1'37''$$

из той же таблицы найдем:

$$|\delta l|_{t_0}^{T_0} = - 6'49'', \quad |\delta n|_{t_0}^{T_0} = - 1''.55496;$$

кроме того, $t - T_0 = - 560$. При этих данных по формуле (1) получаем

$$|\delta l|_{T_0}^{t} = - 6'5''.$$

[1] В статье M_1 употребляются другие обозначения: $\mu = n$, $L_0 = \varepsilon, \ldots$

Таблица III *(продолжение)*

♄						
$^{I}f_{\varphi}$	$^{I}f_{\theta}$	$^{I}f_{\tilde{\omega}}$	$^{I}f_{n}$	$^{II}f_{n}$	$^{I}f_{\varepsilon}$	$^{I}f_{\psi}$
				+420″.46		
—0″.87	—36″.95	+629″.56	+20″.519		—28″.26	+ 96″.43
				+440.98		
—0.72	—36.61	+650.25	+21.720		—27.63	+ 99.50
				+462.70		
—0.61	—36.04	+671.96	+22.824		—26.17	+102.15
				+485.52		

Чтобы проверить этот результат, дополняем механическую квадратуру табл. III движением назад от той же начальной эпохи T_0. В результате, между прочим, получим следующую табличку (IIIa):

Таблица IIIa

Средний Гринический полдень	♃										
	fn	$^{I}f_{n}$	^{II}fn	160 δ_n	δn	$\int\int = \delta\rho$	$\delta\varepsilon$	δl	$f\varepsilon$	$^{I}f_{\varepsilon}$	$\delta\varepsilon$
1917 декабрь 21	—	—	—37″.14	+26″.654	+0″.167	—38″.1	—327″.3	—6′5″.4	—	—	—327″.3
	—	—20″.985	—	—	—	—	—	—	—	—284″.39	—
1918 май 30	—9″.432	—	—16.16	—	—	—	—	—	+90″.71	—	—
	—	+11.553	—	—	—	—	—	—	—	—193.68	—
ноябрь 6	—7.032	—	— 4.61	—	—	—	—	—	+95.30	—	—
	—	+ 4.521	—	—	—	—	—	—	—	— 98.38	—
1919 апрель 15	—4.618	—	— 0.09	—	—	—	—	—	+98.33	—	—
	—	— 0.097	—	—	—	—	—	—	—	— 0.05	—
сентябрь 22	—2.317	—	— 0.19	—	—	—	—	—	+99.57	—	—

Из этой таблички усматриваем, что механическая квадратура, непосредственно, дает значение $|\delta l|_{T_0}^{t} = -6'5''.4$, совпадающее со значением $-6'5''$, полученным по формуле (1).

Этот пример показывает, что таблицы 3 и 4 статьи M_1, вычисленные при исходной системе (IV) элементов Нестора,[1] являются, практически, идентичными таблице III, вычисленной[2] при исходной системе (V).

[1] Система (IV) получена Кристензеном.

[2] Вышеприведенная табличка возмущений от Юпитера, являясь непосредственным продолжением соответствующих колонн табл. III, вычислена при исходной системе (V) элементов Нестора.

Пользуясь формулами (1), а также таблицей 7 статьи M_1 (строчки (2) и (3)) и таблицей IV настоящей статьи, можно вычислить возмущения Нестора, нарастающие с эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0 от совместного влияния всех восьми больших планет, для моментов нормальных мест I—XI таблицы X. Получаемые результаты даны в таблице V.

Таблица V

Возмущения Нестора от совместного влияния восьми больших планет, нарастающие от эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0, для наблюдений периода 1908—1919 гг.

Норм. место	δl	$\delta\tilde{\omega}$	$\delta\theta$	$\delta\varphi$	$\delta\psi$	δn
I	—1°35′15.″1	—1°55′48.″7	+4′ 4.″0	+5.″1	—1′28.″9	+1.″5927
II	—1 34 15.9	—1 56 4.4	+4 4.0	+5.1	—1 29.0	+1.5896
III	—1 33 25.7	—1 56 32.4	+4 4.3	+5.2	—1 19.5	+1.5936
IV	—1 20 55.7	—1 54 57.5	+4 1.9	+5.0	+ 29.0	+1.6693
V	— 4 37.4	+ 12 16.6	+ 43.9	—3.7	+ 46.0	+0.1610
VI	— 4 30.9	+ 12 51.8	+ 39.3	—3.4	+ 37.4	+0.1424
VII	— 3 26.6	+ 13 13.5	+ 3.8	—0.6	— 49.3	—0.0264
VIII	— 3 21.7	+ 12 51.1	+ 3.4	—0.5	— 50.5	—0.0285
IX	— 1 9.8	+ 3 41.7	0.0	—0.1	— 26.7	—0.0169
X	— 55.5	+ 2 33.4	0.0	—0.1	— 23.3	—0.0182
XI	— 52.2	+ 2 20.6	0.0	—0.1	— 22.5	—0.0179

Система (V) элементов Нестора, в связи с возмущениями таблицы V, дает для моментов нормальных мест I—XI (табл. X) возмущенные элементы Нестора, представленные далее в табл. VIII (причем:

$$M = l - \tilde{\omega},\ \ \omega = \tilde{\omega} - \theta).$$

Путем преобразования формул (D) и (H) статей M_2 и M_3, при помощи формул (1), я получил новые формулы (2) абсолютных возмущений Нестора, происходящих, начиная с эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0, от влияния Меркурия, Венеры, Земли, Марса, Урана и Нептуна. Формулы эти суть следующие.

Возмущения от Меркурия: $\delta\varphi = 0,\ \delta\theta = 0,$

$$\delta n = +0.''00052 - 0.''00056\cos(l - l') -$$

$$- 0.''00011\cos(l - 2l' + 76°) - 0.''00006\cos(2l - l' + 41°),$$

$$\delta\rho = +1.''4 - 0.''00035(t - t_0) + 0''00\ 87(t - T_0),$$

$$\delta\varepsilon = -0.''3 + 0.''00010(t - t_0) - 0.''3\sin(l - l'),$$

$$\delta\tilde{\omega} = +1''.7 + 0''.3 \sin(l + 41^\circ) + 1''.8 \sin(l' + 41^\circ) +$$
$$+ 0''.6 \sin(2l - l' + 41^\circ) + 0''.1 \sin(3l - l' + 82^\circ),$$
$$\delta\psi = +0''.3 + 0''.2 \cos(l' + 41^\circ) + 0''.1 \cos(2l - l' + 41^\circ),$$
$$\text{где } l' = 313^\circ.6 + 14732''.4197\,(t - t_0);$$

Возмущения от Венеры: $\delta\varphi = 0$, $\delta\theta = -0''.00001 \cdot (t - t_0)$,

$$\delta n = +0''.00284 - 0''.00624 \cos(l - l') -$$
$$-0''.00004 \cos(l - 2l' + 130^\circ) - 0''.00070 \cos(2l - l' + 41^\circ),$$
$$\delta\rho = -17''.0 + 0''.00419\,(t - t_0) - 0''.00135\,(t - T_0) + 0''.2 \sin(l - l'),$$
$$\delta\varepsilon = -8''.5 + 0''.00150\,(t - t_0) - 2''.9 \sin(l - l'),$$
$$\delta\tilde{\omega} = +20''.0 + 0''.00001\,(t - t_0) + 4''.7 \sin(l + 41^\circ) +$$
$$+ 19''.0 \sin(l' + 41^\circ) + 7''.1 \sin(2l - l' + 41^\circ) +$$
$$+ 1''.2 \sin(3l - l' + 82),$$
$$\delta\psi = +0''.5 + 2''.0 \cos(l' + 41^\circ) + 0''.8 \cos(2l - l' + 41^\circ),$$
$$\text{где } l' = 147^\circ.8 + 5767''.6698\,(t - t_0);$$

Возмущения от Земли: $\delta\varphi = 0$, $\delta\theta = +0''.1 - 0''.00003\,(t - t_0)$,

$$\delta n = -0''.00151 - 0''.00676 \cos(l - l') -$$
$$-0''.00011 \cos(l - 2l' + 101^\circ) \quad 0''.00080 \cos(2l - l' + 41^\circ),$$
$$\delta\rho = -25''.5 + 0''.00632\,(t - t_0) - 0''.00783\,(t - T_0) +$$
$$+ 0''.4 \sin(l - l'),$$
$$\delta\varepsilon = -10''.8 + 0''.00188\,(t - t_0) - 3''1 \sin(l - l'),$$
$$\delta\tilde{\omega} = +10''.1 + 0''.00003\,(t - t_0) + 5''.9 \sin(l + 41^\circ) +$$
$$+ 20''.0 \sin(l' + 41^\circ) + 7''.8 \sin(2l - l' + 41^\circ) +$$
$$+ 1''.4 \sin(3l - l' + 82^\circ),$$
$$\delta\psi = -1''.2 + 2''.1 \cos(l' + 41^\circ) + 0''.9 \cos(2l - l' + 41^\circ),$$
$$\text{где } l' = 200^\circ.3 + 3548''.19283\,(t - t_0);$$

Возмущения от Марса: $\delta\varphi = 0$, $\delta\theta = 0$,

$$\delta n = -0''.00014 - 0''.00062\cos(l'-l) -$$
$$-0''.00005\cos(l-2l'+335^\circ) - 0''.00008\cos(2l-l'+41^\circ),$$
$$\delta\rho = +0''.6 - 0''.00018(t-t_0) + 0''.00004(t-T_0) + 0''.1\sin(l-l'),$$
$$\delta\varepsilon = -0''.6 + 0''.00021(t-t_0) - 0''.3\sin(l-l'),$$
$$\delta\tilde{\omega} = -0''.8 + 0''.6\sin(l+41^\circ) + 1''.7\sin(l'+41^\circ) + \qquad (2)$$
$$+ 0''.8\sin(2l-l'+41^\circ) + 0''.2\sin(3l-l'+82^\circ),$$
$$\delta\psi = +0''.2\cos(l'+41^\circ) + 0''.1\cos(2l-l'+41^\circ),$$

где $l' = 78^\circ.6 + 1886''.5183(t-t_0)$;

Возмущения от Урана: $\delta\varphi = 0$, $\delta\theta = +0''.7 - 0''.000160(t-t_0)$,

$$\delta n = +0''.000407 - 0''.00009\cos(l'-l) - 0''.00067\cos(2l'-2l) -$$
$$-0''.00015\cos(3l'-3l) + 0''.00004\cos(l-319^\circ) +$$
$$+0''.00026\cos(2l'-l-319^\circ) -$$
$$-0''.00007\cos(2l'-3l+319^\circ) +$$
$$+0''.00008\cos(3l'-2l-319^\circ) -$$
$$-0''.00012\cos(3l'-2l-172^\circ) -$$
$$-0''.00004\cos(4l'-3l-172^\circ) +$$
$$+0''.00005\cos(3l'-l-131^\circ),$$
$$\delta\rho = +3''.3 - 0''.000723(t-t_0) + 0''.001130(t-T_0) +$$
$$+0''.3\sin(2l'-2l) - 0''.2\sin(2l'-l-319^\circ),$$
$$\delta\varepsilon = +1''.7 - 0''.000281(t-t_0) + 0''.3\sin(2l'-2l) +$$
$$+0''.2\sin(l'-319^\circ) - 0''.2\sin(l'-172^\circ) -$$
$$-0''.2\sin(2l'-l-319^\circ),$$
$$\delta\tilde{\omega} = -2''.2 + 0''.000218(t-t_0) - 0''.8\sin(l-319^\circ) -$$
$$-3''.0\sin(l'-319^\circ) + 5''.2\sin(2l'-l-319^\circ) +$$
$$+0''.8\sin(3l'-2l-319^\circ) + 2''.4\sin(2l'+82^\circ) -$$
$$-0''.7\sin(3l'-l+82^\circ) + 1''.0\sin(3l'-l-131^\circ),$$

$$\delta\psi = +0''.6 - 0''.3\cos(l' - 319^\circ) + 0''.6\cos(2l' - l - 319^\circ) +$$
$$+ 0''.3\cos(2l' + 82^\circ),$$
$$\text{где } l' = 280^\circ + 42''.2309\,(t - t_0);$$

Возмущения от Нептуна: $\delta\varphi = 0$,

$$\delta\theta = +0''.3 - 0''.000077\,(t - t_0),$$

$$\delta n = -0''.000026 - 0''.00020\cos(2l' - 2l) +$$
$$+ 0''.00007\cos(2l' - l - 319^\circ),$$

$$\delta\rho = +1''.0 - 0''.000236\,(t - t_0) + 0''.000210\,(t - T_0),$$

$$\delta\varepsilon = +0''.4 - 0''.000081\,(t - t_0),$$

$$\delta\tilde{\omega} = -0''.7 + 0''.000058\,(t - t_0) - 1''.1\sin(l' - 319^\circ) +$$
$$+ 1''.3\sin(2l' - l - 319^\circ) + 1''.4\sin(2l' + 82^\circ),$$

$$\delta\psi = 0, \text{ где } l' = 103^\circ + 21''.5327\,(t - t_0);$$

во всех этих формулах

$$l = 199^\circ.1 + 301''.21936\,(t - t_0),$$

$t_0 = 1908$ апр. 12.0 (ср. Грин. вр.), $T_0 = 1919$ июль 4.0 (ср. Грин. вр.), разности $t - t_0$ и $t - T_0$ выражаются в средних солнечных днях.

Пользуясь табл. III и формулами (2), я вычислил для 13 моментов наблюдений 1920—1931 гг. (уменьшенных на аберрационное время) возмущения Нестора, нарастающие с эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0 от совместного влияния восьми больших планет; эти суммарные возмущения даны в таблице VI.

Система (V) элементов Нестора в связи с возмущениями таблицы VI дает для 13 моментов наблюдений 1920—1931 (уменьшенных на аберрационное время) возмущенные элементы Нестора, представленные в табл. VII.

4. Надлежит теперь испытать, насколько хорошо представляет наблюдения периода 1920—1931 гг. система (V) элементов Нестора (полученная из наблюдений предыдущего периода 1908—1919). Для этой цели я вычислил,[1] при помощи табл. VII, координаты α и δ Нестора для соответствующих 13 моментов и затем сопоставил результаты с наблюденными

[1] При этом, согласно правилам Гаусса, положение Нестора относилось к моменту t — аб. вр., а положение Земли — к моменту t.

Таблица VI

Возмущения Нестора от совместного влияния восьми больших планет, нарастающие от эпохи $T_0 = 1919$ июль 4.0 для наблюдений периода 1920—1931 гг.

№	δl	δϖ	δθ	δφ	δψ	δn
1	+17′56.″6	+ 28′26.″0	+ 13.″5	— 4.″9	+7′56.″0	—0.″1625
2	+17 31.6	+ 45 47.0	— 2.0	— 9.1	+8 55.5	—0.4393
3	+17 31.2	+ 46 2.2	— 2.3	— 9.2	+8 56.0	—0.4429
4	+17 30.5	+ 46 18.0	— 2.6	— 9 2	+8 56.1	—0.4468
5	+17 28.6	+ 47 24.9	— 4.1	— 9.4	+8 57.2	—0.4619
6	+17 27.6	+ 47 45.9	— 4.5	— 9.4	+8 57.6	—0.4666
7	+17 26.8	+ 48 3.9	— 5.0	— 9.5	+8 57.8	—0.4705
8	+10 50.1	+1°28 49.1	— 19.5	—11.1	+7 10.2	—1.0751
9	+10 48.5	+1 28 51.9	— 19.4	—11.1	+7 9.5	—1.0760
10	+10 27.6	+1 29 31.2	— 16.5	—11.1	+7 1.0	—1.0919
11	+ 5 1.5	+1 35 14.5	+ 34.2	—13.4	+4 37.4	—1.3537
12	+ 4 55.3	+1 35 6.3	+ 35.2	—13.4	+4 34.1	—1.3585
13	— 7 39.2	+1 7 41.9	+1′19.6	—19.1	+2 33.2	—1.6403

Таблица VII

Элементы Нестора, возмущенные восьмью большими планетами для наблюдений периода 1920—1931 гг.

№	Ср. Гр. вр. — аб. вр.	Эклиптика	M	n	ψ	ω	φ	θ
1	1924 окт. 6.35247	1924.0	20°32′13.″6	299.″4623	6°16′29.″4	331°36′44.″2	4°31′40.″9	350° 9′26.″9
2	1925 окт. 15.68544	1925.0	51 23 47.0	299.1855	6 17 28.9	331 54 20.3	4 31 37.1	350 10 2.1
3	19.59610	1925.0	51 43 3.1	299.1819	6 17 29.4	331 54 35.8	4 31 37.0	350 10 1.8
4	23.61749	1925.0	52 2 51.5	299.1780	6 17 29.5	331 54 51.9	4 31 37.0	350 10 1.5
5	ноябрь 9.59646	1925 0	53 26 30.0	299.1629	6 17 30.6	331 56 0.8	4 31 36.8	350 10 0.0
6	15.33209	1925.0	53 54 46.6	299.1582	6 17 31.0	331 56 21.7	4 31 36.8	350 9 59.6
7	20.31954	1925.0	54 19 22.2	299.1543	6 17 31.2	331 56 40.2	4 31 36.7	350 9 59.1
8	1927 дек. 21.71570	1927.0	116 54 13.4	298.5497	6 15 43.6	332 37 39.0	4 31 36.1	350 11 26.0
9	23.70886	1927.0	117 4 6.2	298.5488	6 15 42.9	332 37 41.7	4 31.36.1	350 11 26.1
10	1928 янв. 20.68321	1928.0	119 22 47.8	298.532	6 15 34.4	332 38 17.8	4 31 36.6	350 12 19.7
11	1929 февр. 1.57237	1929.0	150 38 43.4	298 2711	6 13 10.8	332 43 9.9	4 31 34.7	350 14 1.0
12	9.67502	1929.0	151 19 13.2	298.2663	6 13 7.5	332 43 0.7	4 31 34.7	350 14 2.0
13	1931 март 19.77460	1931.0	215 29 44.7	297.9845	6 11 6.6	332 14 51.1	4 31 30.0	350 16 27.7

координатами табл. I. Полученные разности $O-C$ даны в колоннах $(\Delta\alpha)_V$, $(\Delta\delta)_V$ табл. I. Эти разности показывают, что система (V) удовлетворительно представляет наблюдения, но все-таки нуждается в дальнейшем улучшении.[1]

5. Для улучшения системы (V) следует иметь для всего периода 1908—1931 гг. нормальные места наблюдений. Относительно нормальных мест I—XI периода 1908—1919 гг. уже говорилось в начале пункта 2 (они даны в таблице X).

Обратимся же теперь к образованию нормальных мест периода 1920—1931 гг. Из 13 наблюдений этого периода я образовал семь новых нормальных мест (XII—XVIII) следующим образом.

В координаты наблюдений 1, 10, 11, 13 таблицы I я ввел влияние аберрации неподвижных звезд (прибавляя поправки $\Delta_3\alpha$, $\Delta_3\delta$ табл. II), полученные засим координаты я привел поправками $\Delta_4\alpha$, $\Delta_4\delta$ (табл. IX)

Таблица VIII

Элементы Нестора, возмущенные восемью большими планетами для наблюдений периода 1908—1931 гг.

Норм. место	Эклиптика	M	n	ψ	ω	φ	θ
I	1908.0	238°21′31″.6	301″.2175	6° 7′ 4″.5	329° 8′45″.8	4°31′43″.4	349°59′46″.4
II	1908.0	241 23 54.4	301.2144	6 7 4.4	329 8 30.1	4 31 43.4	349 59 46.4
III	1908.0	243 00 48.9	301.2183	6 7 13.9	329 8 1.8	4 31 43.4	345 59 46.7
IV	1909.0	270 57 46.3	301.2941	6 9 2.4	329 9 38.7	4 31 43.7	350 00 35.0
V	1917.0	146 28 44.9	299.7858	6 9 19.4	331 20 7.4	4 31 38.8	350 4 2.5
VI	1917.0	148 53 8.5	299.7672	6 9 10.8	331 20 47.2	4 31 39.1	350 3 57.9
VII	1918.0	177 33 52.1	299.5984	6 7 44.1	331 21 44.0	4 31 42.4	350 4 13.0
VIII	1918.0	178 44 4.6	299.5963	6 7 42.9	331 21 22.0	4 31 42.5	350 4 12.6
IX	1919.0	210 46 1.4	299.6079	6 8 6.7	331 12 5.6	4 31 43.3	350 4 59.9
X	1919.0	213 4 27.1	299.6066	6 8 10.1	331 11 7.3	4 31 43.3	350 4 59.9
XI	1919.0	213 33 50.4	299.6069	6 8 10.9	331 10 54.5	4 31 43.3	350 4 59.9
XII	1924.0	20 32 13.6	299.4623	6 16 29.4	331 36 44.2	4 31 40.9	350 9 26.9
XIII	1925.0	51 43 14.2	299.1819	6 17 29.4	331 54 35.8	4 31 37.0	350 10 1.8
XIV	1925.0	53 53 31.9	299.1582	6 17 31.0	331 56 21.7	4 31 36.8	350 9 59.6
XV	1927.0	116 59 9.8	298.5492	6 15 43.2	332 37 40.4	4 31 36.1	350 11 26.0
XVI	1028.0	119 22 47.8	298.5329	6 15 34 4	332 38 17.8	4 31 36.6	350 12 19.7
XVII	1929.0	150 38 43.4	298.2711	6 13 10.8	332 43 9.9	4 31 34.7	350 14 1.0
XVIII	1931.0	215 29 44.7	297.9845	6 11 6.6	332 14 51.1	4 31 30.0	350 16 27.7

[1] Повидимому, астрономы еще не пользовались наблюдениями после 1919 г. для определения орбиты Нестора.

Таблица IX

Поправки для приведения координат Нестора к среднему экватору 1920.0

Норм. место	$\Delta_4\alpha$	$\Delta_4\delta$	Норм. место	$\Delta_4\alpha$	$\Delta_4\delta$
I	$+30^{s}.87$	$-3'18''.8$	X	$+31^{s}.14$	$-3'13''.3$
II	+30.77	—3 20.1	XI	+31.17	—3 12.8
III	+30.75	—3 20.3	XII	—12.51	—1 16.4
IV	+33.44	—2 41.1	XIII	—15.88	—1 33.6
V	+36.72	—1 22.0	XIV	—15.77	—1 35.4
VI	+36.89	—1 11.8	XV	—26.67	+ 0.7
VII	+33.17	—2 42.0	XVI	—30.41	— 10.1
VIII	+33.35	—2 38.3	XVII	—32.56	+1 28.0
IX	+31.00	—3 15.9	XVIII	—33.96	+3 37.7

Таблица X

Нормальные места наблюдений Нестора в течение периода 1908—1931 гг.

№ норм. места	Ср. Гринич. вр. — аб. вр.	$\alpha_{1920.0}$	$\delta_{1920.0}$	Вес	$O-C$		$O-C$	
					$(\Delta\alpha\cos\delta)_V$	$(\Delta\delta)_V$	$(\Delta\alpha\cos\delta)_{VI}$	$(\Delta\delta)_{VI}$
I	1908 март 24.44800	$12^h29^m40^s.06$	$-5^\circ\ 2'44''.8$	2	$+1''.4$	$-0''.2$	$+2''.3$	$-1''.2$
II	апр. 29.71956	12 13 43.79	— 3 32 6.3	3	+ 0.3	— 0.5	+1.3	—1.6
III	май 18.86469	12 9 12.86	— 3 5 16.0	2	— 1.8	+ 2.2	—0.9	+1.0
IV	1909 апр. 17.48961	14 26 43.46	—18 53 35.0	2	— 0.4	+ 3.7	—5.1	+4.2
V	1917 янв. 25.42313	7 37 8.08	+26 9 22.6	2	+ 0.6	— 4.6	—1.8	—2.4
VI	февр. 23.43367	7 24 31.18	+26 16 59.6	2	+ 0.8	+ 7.4	—1.6	+9.4
VII	1918 февр. 2.86768	9 36 19.72	+17 12 40.3	2	— 1.5	+ 2.1	+0.5	+2.5
VIII	февр. 16.83605	9 29 8.37	+17 42 16.3	2	— 3.7	— 0.2	—1.8	+0.2
IX	1919 март 6.39928	11 11 40.24	+ 5 33 56.4	3	+ 0.3	— 0.4	+3.3	—1.7
X	апр. 2.87738	10 59 14.02	+ 6 39 39.7	2	— 0.1	— 1.2	+2.8	—2.4
XI	апр. 8.70871	10 57 7.85	+ 6 50 8.0	2	— 1.1	— 0.6	+1.9	—1.8
XII	1924 окт. 6.35247	22 49 8.09	— 7 48 52.1	1	+25.4	+13.7	—3.6	—1.3
XIII	1925 окт. 19.63301	1 23 39.75	+12 15 9.1	3	+27.0	+10.8	+0.9	—0.6
XIV	ноябрь 15.08270	1 11 24.70	+11 7 50.2	3	+27.8	+12.1	+2.7	+1.0
XV	1927 дек. 22.71228	6 0 40.09	+28 52 16.9	2	+ 6.2	— 4.2	—2.5	—2.0
XVI	1928 янв. 20.68321	5 45 4.03	+28 38 0.2	1	+ 6.2	— 2.9	—2.4	—1.2
XVII	1929 февр. 1.57237	7 56 18.48	+25 4 17.8	1	+ 2.8	— 3.7	+1.4	—1.7
XVIII	1931 март 19.77460	11 22 42.02	+ 3 53 1.5	1	—12.8	— 1.1	—9.8	—2.7

к среднему экватору 1920.0; результаты — нормальные места XII, XVI, XVII, XVIII (с весами 1) — даны в табл. X. Наблюдение № 12 таблицы I не вошло в нормальные места по причине исключительно большого отклонения $(\Delta\delta)_V = -30''.9$, сравнительно со смежными наблюдениями.

Группы наблюдений (табл. I): (2, 3, 4), (5, 6, 7), (8, 9) сведены в нормальные места (XIII, XIV, XV) следующим образом. Для среднего из моментов наблюдений (уменьшенных на аберрационное время) каждой группы я определял возмущения при помощи табл. VI, затем находил для этого момента возмущенные элементы (они даны в таблицы VIII) и соответствующие координаты α и δ;[1] к этим координатам я придавал средние из соответствующих отклонений $(\Delta\alpha)_V$, $(\Delta\delta)_V$ (табл. I) и полученные засим значения координат приводил поправками $\Delta_4\alpha$, $\Delta_4\delta$ (табл. IX) к среднему экватору 1920.0; результаты — нормальные места XIII, XIV, XV (с весами 3, 3, 2) — даны в таблице X.

6. Желая улучшить (по способу наименьших квадратов) систему (V) элементов Нестора, я воспользовался 18 нормальными местами табл. X. Система (V) доставляет (при учете возмущений от восьми больших планет) для нормальных мест наблюдений $(\alpha_{1920.0}, \delta_{1920.0})$ разности $O - C$, показанные в колоннах $(\Delta\alpha\cos\delta)_V$, $(\Delta\delta)_V$ табл. X. Логарифмы этих разностей послужили свободными членами условных уравнений (3), составленных по формулам руководства Баушингера (Bauschinger, Die Bahnbestimmung der Himmelskörper, 1906, стр. 442—443). Эти условные уравнения таковы:

$9.9787\,dM_0$	$+\,3_n5928\,dn$	$+\,0_n2004\,d\psi$	$+\,0.0342\,ds$	$+\,9_n6275\,dp$	$+\,9.5712\,dq$	$=0.1461$	2	
9.9608	3_n5780	0_n1800	0.0176	9_n6353	9.5377	$=9.4771$	3	
9.9388	3_n5565	0_n1598	9.9956	9_n6254	9.5054	$=0_n2553$	2	
0.0494	3_n61[illegible]0	0_n3507	0.0584	9_n6478	8.9457	$=9_n6021$	2	
9.9923	2_n9519	0.0315	0.0708	9.0544	9.3396	$=9.7782$	2	
9.9711	2_n9393	0.0151	0.0492	8.9504	9.2737	$=9.9031$	2	
9.9551	2_n6561	8.6808	0.0457	8.2020	9.6684	$=0_n1761$	2	
9.9566	2_n6693	8.7919	0.0472	7.9038	9.6589	$=0_n5682$	2	(3)
9.9[illegible]07	2_n0182	9_n9445	0.0315	9_n3753	9.7032	$=9.4771$	3	
9.9408	2_n0914	9_n9256	0.0223	9_n3912	9.6822	$=9_n0000$	2	
9.9359	2_n0[illegible]81	9_n9200	0.0175	9_n3918	9.6753	$=0_n0414$	2	
0.1295	3.4[illegible]29	9.9362	0.0376	9_n3779	9.6982	$=1.4048$	1	
0.1050	3.4657	0.3143	0.0537	9_n6850	9.3999	$=1.4314$	3	
0.0861	3.4438	0.2923	0.0340	9_n6846	9.3556	$=1.4440$	3	
0.0333	3.5237	0.2742	0.0850	8.1565	8.0401	$=0.7924$	2	

[1] Положения Нестора и Земли относились к моменту, уменьшенному на аберрационное время.

0.0191	3.5065	0.2621	0.0699	8_n1903	8_n1069	= 0.7924	1	
9.9837	3.5246	9.9763	0.0657	9.0658	9.4188	= 0.4472	1	
9.9512	3.5808	9_n9885	0.0299	9_n4355	9.6908	= 1_n1072	1	
9_n6966	3.3100	9.9196	9_n7516	9_n9100	9.8537	= 9_n3010	2	
9_n6858	3.3011	9.9092	9_n7412	9_n9131	9.8155	= 9_n6990	3	
9_n6658	3.2814	9.8918	9_n7211	9_n9024	9.7823	= 0.3424	2	
9_n6478	3.2155	9.9489	9_n6552	0_n0503	9.3482	= 0.5682	2	
9_n3129	2.2873	9_n3725	9_n3900	9.7342	0.0194	= 0_n6623	2	
9_n2356	2.2098	9_n2881	9_n3132	9.6852	0.0084	= 0.8692	2	
9_n5782	2.2923	8_n4979	9_n6688	8.5791	0.0455	= 0.3222	2	
9_n5681	2.2891	8_n5122	9_n6586	8.2922	0.0473	= 9_n3010	2	(3)
9_n6656	1.7401	9.6580	9_n7465	9_n6603	9.9882	= 9_n6021	3	
9_n6505	1.7734	9.6417	9_n7316	9_n6825	9.9735	= 0_n0792	2	
9_n6447	1.7736	9.6367	9_n7258	9_n6844	9.9678	= 9_n7782	2	
9.8322	3.1073	9.6596	9.7408	9.6757	9_n9960	= 1.1367	1	
9.7846	3.1477	9.9987	9.7345	0.0013	9_n7192	= 1.0334	3	
9.7782	3.1393	9.9909	9.7279	9.9928	9_n6638	= 1.0828	3	
8_n2476	1_n6561	8_n5969	8_n2559	9.9849	9.8685	= 0_n6232	2	
8.2535	1.7926	8.3864	8.3319	9.9593	9.8759	= 0_n4624	1	
9_n3754	2_n9133	9_n3855	9_n4564	9.6741	0.0271	= 0_n5682	1	
9_n6702	3_n3001	9.7100	9_n7491	9_n7164	9.9717	= 0_n0414	1	

Соответствующие нормальные уравнения суть:

$$
\begin{aligned}
&0.9574x + 8.7924y + 9.8414z + 1.0398t + \\
&\quad + 7_n9031u + 7_n9031v = 0.4358 \\
&8.7924x + 0.8472y + 0.7509z + 9_n6464t + \\
&\quad + 8.0414u + 7_n6021v = 0.3420 \\
&9.8414x + 0.7509y + 0.8332z + 9.3522t + \\
&\quad + 8_n0792u + 7_n6990v = 0.4514 \\
&1.0398x + 9_n6464y + 9.3522z + 1.1298t + \\
&\quad + 7_n3010u + 8_n4314v = 0.4286 \\
&7_n9031x + 8.0414y + 8_n0792z + 7_n3010t + \\
&\quad + 0.8766u + 0_n4948v = 9_n4505 \\
&7_n9031x + 7_n6021y + 7_n6990z + 8_n4314t + \\
&\quad + 0_n4948u + 1.0137v = 9_n1139,
\end{aligned}
\qquad (4)
$$

где:

$$x = 8.6610 dM_0, \quad y = 2.1340 dn, \quad z = 8.8703 d\psi$$
$$t = 8.6097 ds, \quad u = 8.5573 dp, \quad v = 8.5442 dq.$$

Решая уравнения (4), находим:[1]

$x = 0.4538$	с весом	9.0792
$y = 7_n 8325$	»	0.3560
$z = 9.3029$	»	0.3096
$t = 0_n 3254$	»	9.2304
$u = 8_n 6740$	»	0.8241
$v = 8_n 4788$	»	0.9586.

Откуда:

$$\begin{aligned} dM_0 &= +62''.06 \quad \pm 5''.85 \text{ (ср. ошибка)} \\ dn &= -0''.000050 \pm 0''.000450 \\ d\psi &= +2''.71 \quad \pm 0''.88 \\ ds &= -51''.96 \quad \pm 5''.53 \\ dp &= -1''.31 \quad \pm 1''00 \\ dq &= -0''.86 \quad \pm 0''.88, \end{aligned} \tag{5}$$

причем средняя ошибка одного наблюдения веса 1 равняется $\pm 4''.47$. Отвечающие решению (5) остающиеся ошибки $O - C$ даны в колоннах $(\Delta\alpha \cos\delta)_{VI}$, $(\Delta\delta)_{VI}$ табл. X.

Итак, поправки для улучшения системы (V), на основании наблюдений периода 1908—1931, суть следующие:

$$\begin{aligned} d\varepsilon &= +10''.10 \\ d\tilde{\omega} &= -51''.96 \\ d\theta &= -1''.55 \\ d\varphi &= -1''.57 \\ d\psi &= +2''.71 \\ dn &= -0''.000050. \end{aligned}$$

[1] Значения неизвестных и их весов даны в логарифмах.

Эти поправки и доставляют новую систему (VI) элементов Нестора, ниже показанную.

В вычислениях настоящего исследования принимал участие сотрудник Одесской астрономической обсерватории А. В. Дьяков.

Результат

НЕСТОР 659

Эпоха и оскуляция 1919 г. июль 4.0, ср. Гринич вр.
Эклиптика и среднее равнодействие 1920.0

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 182^\circ\ 2'32''\!.40 \\ \tilde{\omega} &= 321\ 13\ 32.14 \\ \theta &= 350\ \ 5\ 49.15 \\ \varphi &= 4\ 31\ 42.33 \\ \psi &= 6\ \ 8\ 36.11 \\ n &= 299''\!.624720. \end{aligned} \qquad \text{(VI)}$$

Одесса, Астрономическая обсерватория.
1932 декабрь 10.

N. MIKHALSKY. THE ORBIT OF THE PLANET 659 NESTOR FROM THE OBSERVATIONS OF 1908—1931

SUMMARY

Using twelve observations of 1920—1931 of Nestor (see table I; also table 2 of my note in A. N., Bd. 246, № 5883) I have determined seven new normal places; the observation of 1929 Febr. 9 does not enter into the normal places because of its highly great value $O - C = \Delta\delta = -30''\!.9$, in comparison with the next observations of 1928—1931. Then together with the eleven normal places of the observations of 1908—1919 we have 18 normal places. These normal places are given in the table X; the columns $(\Delta\alpha\cos\delta)_V$, $(\Delta\delta)_V$ give the corresponding values $O - C$, calculated by means of the elements (V) of Nestor.[1] Using these values $(\Delta\alpha\cos\delta)_V$, $(\Delta\delta)_V$ I have improved the elements (V) and obtained the elements (VI) of Nestor. The corresponding values $O - C$ (after elements (V) being improved) are given in the columns $(\Delta\alpha\cos\delta)_{VI}$, $(\Delta\delta)_{VI}$ of table X.

---

[1] Taking into account the perturbating influence of the 8 great planets (Mercury, Venus, the Earth, Mars, Jupiter, Saturn, Uranus and Neptune).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles — Отделение математических и естественных наук

ИЗГИБ ПОПЕРЕЧНОЙ СИЛОЙ КРУГОВОГО ЦИЛИНДРА, АРМИРОВАННОГО ПРОДОЛЬНЫМ КРУГОВЫМ СТЕРЖНЕМ

А. К. РУХАДЗЕ

(*Представлено академиком* **А. Н. Крыловым**)

§ **1. Введение.** Настоящую работу следует рассматривать, как дополнение к «Задаче кручения кругового цилиндра, армированного продольным круговым стержнем», разрешенную мною совместно с И. Н. Векуа.* В своей статье «К задаче кручения и изгиба упругих брусьев»** Н. И. Мусхелишвили дает полное теоретическое решение задачи кручения и изгиба брусьев, составленных из различных упругих материалов, ограниченных любыми контурами, сводя ее к линейному интегральному уравнению второго рода Fredholm'a. Но для некоторых контуров, ограничивающих упругие материалы в плоскости поперечного сечения бруса, можно решить упомянутую задачу, не прибегая к интегральным уравнениям, при помощи теории функции комплексного переменного.

Здесь я даю решение задачи изгиба поперечной силой бруса, состоящего из цилиндрической упругой массы, армированной другим продольным цилиндром, причем внешняя поверхность бруса и поверхность раздела суть круговые цилиндры с параллельными, но не совпадающими осями.

Примем, что различные упругие материалы однородны, изотропны, спаяны между собой и имеют один и тот же коэффициент Poisson'a σ, но разные модули упругости.

§ **2. Постановка задачи.** Примем те же обозначения, что в названной статье о кручении, а именно — будем предполагать, что поперечное сечение S нашего бруса состоит из областей S_1 и S_2, где S_1 — поперечное сечение

* Изв. Акад. Наук СССР по отд. мат. и ест. наук, 1933, № 3, стр. 373. Ниже мы будем кратко называть эту статью «Кручение».

** Там же, 1932, № 7, стр. 907.

внутреннего цилиндра, а S_2 — кольцо между внутренним и внешним цилиндрами.

Пусть C_1 и C_2 окружности, ограничивающие S_1 и S_2, l — расстояние между центрами, а r_1 и r_2 их радиусы.

Примем за плоскость xOy одно из оснований цилиндров, за ось Ox — прямую, проходящую через центры окружностей C_1 и C_2, а ось Oz направим параллельно осям цилиндров. Начало координат, как и в задаче кручения, будет выбрано определенным образом.*

Предположим, что поперечная сила приложена в «приведенном центре тяжести» ** сечения и параллельна оси Ox. В таком случае, в силу симметрии, будет отсутствовать закручивание, т. е.

$$\tau = 0. \tag{1}$$

Легко показать, что условиям задачи удовлетворяют выражения следующего вида:

$$\begin{cases} u = A\left\{\frac{1}{2}(h-z)\sigma\left[(x-x_c)^2-y^2\right]+\frac{1}{2}hz^2-\frac{1}{6}z^3\right\}, \\ v = A\sigma(h-z)(x-x_c)\,y, \\ w = -A\left\{(x-x_c)\left(hz-\frac{1}{2}z^2\right)+\chi(x,y)+(x-x_c)y^2\right\}, \end{cases} \tag{2}$$

и

$$\begin{cases} X_z = -B_j\left\{\frac{\partial\chi}{\partial x}+\frac{1}{2}\sigma(x-x_c)^2+\left(1-\frac{1}{2}\sigma\right)y^2\right\}, \\ Y_z = -B_j\left\{\frac{\partial\chi}{\partial y}+(2+\sigma)(x-x_c)y\right\}, \\ Z_z = -K_j\cdot(h-z)\cdot(x-x_c), \text{ в области } S_j \quad (j=1,\,2), \end{cases} \tag{3}$$

где h — длина цилиндра, A — постоянная, B_j и K_j — также постоянные, различные в различных областях S_1 и S_2, $\chi(x, y)$ — искомая функция, необходимо непрерывная в области S, а x_c — абсцисса, «приведенного центра тяжести» сечения; при выборе системы координат, указанном ниже в § 3,

$$x_c = a' + \frac{\mu_2 l r_2^2}{\mu_2 r_2^2 - (\mu_2-\mu_1) r_1^2}.$$

* См. ниже § 3.

** Под «приведенным центром тяжести» сечения понимаем центр тяжести, который получится, если к каждой области S_j приписать поверхностную плоскость, равную соответствующей модули упругости E_j. См. статью Н. И. Мусхелишвили. Изв. Акад. Наук СССР, 1932, № 7, стр. 928.

Из уравнений статики упругого тела вытекает, что функция $\chi(x, y)$ должна удовлетворять уравнению Laplac'а

$$\Delta\chi = \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} = 0 \tag{4}$$

в каждой из области $S_j (j = 1, 2)$ и что

$$\begin{aligned} B_j &= A\mu_j, \\ K_j &= AE_j, \\ A &= \frac{P}{I_E}, \end{aligned} \tag{5}$$

где P — заданная сила, а I_E — «приведенный момент инерции»* сечения относительно оси Oy. μ_j обозначает модуль сдвига, а E_j — модуль Юнга в области S_j.

Обозначим через $\chi_1(x, y)$ и $\chi_2(x, y)$ значения функции $\chi(x, y)$ в областях S_1 и S_2. Тогда гармонические функции χ_1 и χ_2 определяются по следующим контурным условиям:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_2}{dn} = -\Big\{\Big[\frac{1}{2}\sigma(x - x_c)^2 + \Big(1 - \frac{1}{2}\sigma\Big)y^2\Big]\cos\widehat{nx} + \\ + (2 + \sigma)(x - x_c)\,y\cos\widehat{ny}\Big\}, \quad (\text{на } C_2) \end{aligned} \tag{6}$$

$$\chi_2 = \chi_1; \quad (\text{на } C_1) \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \mu_2\frac{d\chi_2}{dn} - \mu_1\frac{d\chi_1}{dn} = -(\mu_2 - \mu_1)\Big\{\Big[\frac{1}{2}\sigma(x - x_c)^2 + \\ + \Big(1 - \frac{1}{2}\sigma\Big)y^2\Big]\cos\widehat{nx} + (2 + \sigma)(x - x_c)\,y\cos\widehat{ny}\Big\}, \quad (\text{на } C_1), \end{aligned} \tag{8}$$

где n обозначает внешнюю нормаль по отношению к области S_2. Из Формулы (8) вытекает, что нормальная производная от функции $\chi(x, y)$ терпит разрыв при переходе через контур C_1.

§ 3. **Определение функции** $\chi(x, y)$. Обозначим через

$$F(Z) = \chi(x, y) + i\Omega(x, y)$$

функцию комплексного переменного $Z = x + iy$, аналитическую в каждой из областей S_1 и S_2, имеющую вещественной частью функцию $\chi(x, y)$, и пусть F_1 и F_2 — ее значения в этих областях.

* См. названную работу Н. И. Мусхелишвили.

Произведем замену переменных:

$$Z = x + iy = \omega(\zeta) = \frac{\zeta}{1 - a\zeta}, \quad (a > 0). \tag{9}$$

Подобрав надлежащим образом положительную величину a и две положительные величины ρ_1 и ρ_2 $(\rho_1 < \rho_2)$, как это было, сделано в работе о задаче кручения, можем достигнуть того, чтобы окружности C_2 и C_1 плоскости Z перешли в концентрические окружности γ_2 и γ_1 плоскости ζ с центром в точке $\zeta = 0$ и с радиусами ρ_2 и ρ_1. Формулы, выражающие

$$a, \; a', \; a'' = a' + l, \; r_1, \; r_2$$

где, как и раньше, r_1 и r_2 обозначают абсциссы центров окружностей C_1 и C_2, даны в названной статье.*

Введем обозначение

$$l(Z) = F\left(\frac{\zeta}{1 - a\zeta}\right) = f(\zeta) = \chi(\xi, \eta) + i\Omega(\xi, \eta).$$

Функция $f(\zeta)$ разлагается в ряд Laurent'а в области s_2 и в ряд Taylor'а в s_1, где s_2 — кольцо между γ_1 и γ_2, а s_1 — круг, ограниченный γ_1.

Пусть $f_2(\zeta)$ и $f_1(\zeta)$ — значения функции $f(\zeta)$ в областях s_2 и s_1; тогда будем иметь:

$$f_2(\zeta) = a_0'' + ib_0'' + m \log \zeta + \sum_{k=-\infty}^{+\infty}{}' (a_k'' + ib_k'')\zeta^k, \tag{11}$$

$$f_1(\zeta) = a_0' + ib_0' + \sum_{k=1}^{+\infty} (a_k' + ib_k')\zeta^k, \tag{12}$$

где m вещественная постоянная.

Знак ($'$) над знаком суммы обозначает, что k не принимает значения нуль.

Отделяя вещественные и мнимые части, получим:

$$\chi_2 = a_0'' + m \log \rho + \sum_{k=1}^{\infty} (\rho^k a_k'' + \rho^{-k} a_{-k}'') \cos k\vartheta - (\rho^k b_k'' - \rho^{-k} b_{-k}'') \sin k\vartheta, \tag{13}$$

$$\chi_1 = a_0' + \sum_{k=1}^{\infty} (\rho^k (a_k' \cos k\vartheta - b_k' \sin k\vartheta), \tag{14}$$

* См. «Кручение», формулы: (12), (13), (14) и (15).

где

$$\zeta = \rho e^{i\vartheta} = \rho(\cos\vartheta + i\sin\vartheta).$$

Выразим контурные условия (6), (7) и (8) в новых координатах ρ и ϑ, связанных со старым преобразованием (9).

Для этого заметим, что:

$$(15)\quad \frac{d\chi(\rho,\vartheta)}{d\rho} = \frac{d\chi(x,y)}{dn}\cdot\left|\frac{dZ}{d\zeta}\right| = \\ = \frac{1}{(1-a\zeta)(1-a\bar{\zeta})}\cdot\frac{d\chi}{dn}^{*} = \frac{1}{1-2a\rho\cos\vartheta + a^2\rho^2}\cdot\frac{d\chi}{dn},$$

На основании этой формулы и преобразования (9), контурные условия примут вид:

$$(16)\quad \frac{d\chi_2}{d\rho} = -\frac{A(\rho_2)\cos 3\vartheta + B(\rho_2)\cos 2\vartheta + C(\rho_2)\cos\vartheta + \frac{1}{2}D(\rho_2)}{(1-2a\rho_2\cos\vartheta + a^2{\rho_2}^2)^4}\quad (\text{на } \gamma_2),$$

$$(17)\quad \chi_2 = \chi_1 \quad (\text{на } \gamma_1),$$

$$(18)\quad \mu_2\frac{d\chi_1}{d\rho} - \mu_1\frac{d\chi_1}{d\rho} = \\ = -(\mu_2-\mu_1)\frac{A(\rho_1)\cos 3\vartheta + B(\rho_1)\cos 2\vartheta + C(\rho_1)\cos\vartheta + \frac{1}{2}D(\rho_1)}{(1-2a\rho_1\cos\vartheta + a^2{\rho_1}^2)^4} \\ (\text{на } \gamma_1),$$

где через $A(\rho)$, $B(\rho)$, $C(\rho)$ и $D(\rho)$ обозначены следующие выражения:

$$(19)\quad \begin{aligned} A(\rho) &= \rho^2\left(-\frac{3}{4} - ax_c + \frac{1}{2}\sigma a^2 {x_c}^2\right) + \\ &+ a^2\rho^4\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\sigma + ax_c + \sigma a x_c + \frac{1}{2}\sigma a^2 {x_c}^2\right), \\ -B(\rho) &= \rho(-x_c + \sigma a {x_c}^2) + a\rho^3(-2 + \sigma + 4\sigma a x_c + 4\sigma a^2 {x_c}^2) + \\ &+ a^3\sigma^5(1 + \sigma + ax_c + 2\sigma a x_c + \sigma a^2 {x_c}^2), \\ C(\rho) &= \frac{1}{2}\sigma {x_c}^2 + \rho^2\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\sigma + ax_c + 5\,\sigma a x_c + 7\,\sigma a^2 {x_c}^2\right) + \\ &+ a^2\rho^4\left(-\frac{1}{4} + \frac{5}{2}\sigma - ax_c + 9\,\sigma a x_c + 7\,\sigma a^2 {x_c}^2\right) + \\ &+ a^4\rho^6\left(\frac{1}{2}\sigma + \sigma a x_c + \frac{1}{2}\sigma a^2 {x_c}^2\right), \\ -D(\rho) &= \rho(2x_c + 2\sigma x_c + 4\,\sigma a {x_c}^2) + \\ &+ a\rho^3(4 + 2\sigma + 12\,\sigma a x_c + 12\sigma a^2 {x_c}^2) + \\ &+ a^3\rho^5(-2 + 2\sigma - 2ax_c + 6\,\sigma a x_c + 4\sigma a^2 {x_c}^2). \end{aligned}$$

* Через $\bar{\zeta}$ обозначаем величину, сопряженную с ζ.

Разлагая выражение

$$\frac{A(\rho)\cos 3\vartheta + B(\rho)\cos 2\vartheta + C(\rho)\cos\vartheta + \frac{1}{2}D(\rho)}{(1-2a\rho\cos\vartheta + a^2\rho^2)^4}$$

в ряд Фурье, будем иметь:

$$\frac{A(\rho)\cos 3\vartheta + B(\rho)\cos 2\vartheta + C(\rho)\cos\vartheta + \frac{1}{2}D(\rho)}{(1-2a\rho\cos\vartheta + a^2\rho^2)^4} =$$

(20)
$$= N_4(\rho) + 2\sum_{k=1}^{\infty}\Big[N_1(\rho)\frac{k(k-1)(k-2)}{1.2.3} + N_2(\rho)\frac{k(k-1)}{1.2}a\rho +$$

$$+ N_3(\rho)\frac{k}{1}a^2\rho^2 + N_4(\rho)\alpha^3\rho^3\Big]a^{k-3}\rho^{k-3}\cos k\vartheta,$$

где

(21)
$$N_1(\rho) = -\frac{3}{8}\rho^2,$$

$$N_2(\rho) = \frac{1}{2}\rho x_c + \frac{1}{4}\frac{a\rho^3}{1-a^2\rho^2},$$

$$N_3(\rho) = \frac{1}{4}\sigma x_c^2 - \frac{1}{2}(\sigma+1)\frac{a\rho^2 x_c}{1-a^2\rho^2} + \frac{1}{8}\rho^2\frac{[(2\sigma+3)+(2\sigma+1)a^2\rho^2]}{(1-a^2\rho^2)^2},$$

$$N_4(\rho) = \frac{(1+\sigma)a\rho^3}{(1-a^2\rho^2)^3} - \frac{(1+\sigma)\rho x_c}{(1-a^2\rho^2)^2}.$$

Введем для краткости обозначения:

(22)
$$N_1(\rho_2)\frac{k(k-1)(k-2)}{1.3} + N_2(\rho_2)\frac{k(k-1)}{1}a\rho_2 +$$

$$+ 2N_3(\rho_2)k a^2\rho_2^2 + 2N_4(\rho_2)a^3\rho_2^3 = d_k'',$$

$$N_1(\rho_1)\frac{k(k-1)(k-2)}{1.3} + N_2(\rho_1)\frac{k(k-1)}{1}a\rho_1 +$$

$$+ 2N_3(\rho_1)k a^2\rho_1^2 + 2N_4(\rho)a^3\rho_1^3 = d_k'.$$

Из контурных условий (16), (17) и (18), в силу (21), получаем, что все коэффициенты b_k'', b_{-k}'' и b_k' (при $k = 1, 2, 3\ldots$) равны нулю.

Коэффициенты m, a_k'', a_{-k}'' и a_k' (при $k = 1, 2, 3\ldots$) определяются из следующих уравнений:

(23)
$$\rho_2^{2k}a_k'' - a_{-k}'' = -\frac{d_k''}{k}\rho_2^{k+1},$$

$$\rho_1^{2k}a_k'' + a_{-k}'' = \rho_1^{2k}a_k',$$

$$(\mu_2-\mu_1)\rho_1^{2k}a_k'' - (\mu_2+\mu_1)a_{-k}'' = -(\mu_2-\mu_1)\frac{d_k'}{k}\rho_1^{k+1}$$

$$m = (1+\sigma)r_2^2(x_c - a'') = (1+\sigma)\frac{(\mu_2-\mu_1)l r_1^2 r_2^2}{\mu_2 r_2^2 - (\mu_2-\mu_1)r_1^2}.$$

Постоянные b_0'' и b_0' остаются произвольными, что и следовало ожидать, так как они никакого физического значения не имеют. Что касается постоянных a_0'' и a_0' — то из непрерывности $\chi(x, y)$ вытекает, что

$$a_0' = a_0'' + m \log \rho_1;$$

общее же значение обеих частей этого равенства также остается произвольным, оно дает жестокое смещение и на деформацию не влияет.

Мы будем полагать

$$a_0' = b_0' = a_0'' + m \log \rho_1 = b_0'' = 0.$$

Из формулы (23) получаем:

$$a_k'' = -\frac{1}{k} \frac{d_k'' \rho_2^{k+1} - \nu d_k' \rho_1^{k+1}}{\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k}},$$

$$(24) \qquad a_{-k}'' = -\frac{1}{k} \frac{\nu \rho_1^{k+1} \rho_2^{k+1} [d_k'' \rho_1^{k-1} - d_k' \rho_2^{k-1}]}{\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k}},$$

$$a_k' = -\frac{1}{k} \frac{(1+\nu) \rho_2^{k+1} d_k'' - \nu \rho_1^{1-k} d_k' (\rho_1^{2k} + \rho_2^{2k})}{\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k}},$$

где через ν обозначена величина $\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 + \mu_1}$.

Формулы (24) можно переписать в виде:

$$a_k'' = -\frac{1}{k} \frac{d_k''}{\rho_2^{k-1}} + \nu \alpha_k'',$$

$$(25) \qquad a_{-k}'' = \nu \alpha_{-k}'',$$

$$a_k' = -\frac{1}{k} \frac{d_k''}{\rho_2^{k-1}} + \nu \alpha_k',$$

где постоянные α_k'', α_{-k}'' и α_k' имеют значения:

$$\alpha_k'' = \frac{1}{k} \frac{\rho_1^{k+1} (d_k' \rho_2^{k-1} - d_k'' \rho_1^{k-1})}{\rho_2^{k-1} (\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k})},$$

$$(26) \qquad \alpha_{-k}'' = \frac{1}{k} \frac{\rho_1^{k+1} \rho_2^{k+1} (d_k' \rho_2^{k-1} - d_k'' \rho_1^{k-1})}{\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k}},$$

$$\alpha_k' = \frac{1}{k} \frac{(\rho_1^{2k} + \rho_2^{2k}) \cdot (d_k' \rho_2^{k-1} - d_k'' \rho_1^{k-1})}{\rho_1^{k-1} \rho_2^{k-1} (\rho_2^{2k} - \nu \rho_1^{2k})}.$$

Возвращаясь к формулам (11) и (12), на основании (25), после элементарных выкладок получаем:

$$
(27)\quad \begin{aligned} f_2(\zeta) = & -\frac{2}{3}\frac{N_1(\rho_2)}{\rho_2^2}\frac{\zeta^3}{(1-a\zeta)^3} - \frac{N_2(\rho_2)}{\rho_2}\frac{\zeta^2}{(1-a\zeta)^2} - 2N_3(\rho_2)\frac{\zeta}{1-a\zeta} + \\ & + m\log\frac{\zeta}{\rho_1(1-a\zeta)^2} + \nu\sum_{k=-\infty}^{+\infty}{}' \alpha_k''\zeta^k, \end{aligned}
$$

$$
(28)\quad \begin{aligned} f_1(\zeta) = & -\frac{2}{3}\frac{N_1(\rho_2)}{\rho_2^2}\frac{\zeta^3}{(1-a\zeta)^3} - \frac{N_2(\rho_2)}{\rho_2}\frac{\zeta^2}{(1-a\zeta)^2} - 2N_3(\rho_2)\frac{\zeta}{1-a\zeta} - \\ & - 2m\log(1-a\zeta) + \nu\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k'\zeta^k; \end{aligned}
$$

Входящие сюда ряды, и ряды полученные почленными их дифференцированиями, очевидно, абсолютно сходятся в соответствующих областях, включая и контуры.

При $\nu = 0$ члены

$$
-\frac{2}{3}\frac{N_1(\rho_2)}{\rho_2^2}\frac{\zeta^3}{(1-a\zeta)^3} - \frac{N_2(\rho_2)}{\rho_2}\frac{\zeta^2}{(1-a\zeta)^2} - 2N_3(\rho_2)\frac{\zeta}{1-a\zeta}
$$

дают функцию $f(\zeta)$ для однородного цилиндра.

В старой переменной Z функций $F_2(Z)$ и $F_1(Z)$ выражаются так:

$$
(29)\quad \begin{aligned} F_2(Z) = & -\frac{2}{3}\frac{N_1(\rho_2)}{\rho_2^2}Z^3 - \frac{N_2(\rho_2)}{\rho_2}Z^2 - 2N_3(\rho_2)Z + \\ & + m\log\frac{Z(1+aZ)}{\rho_1} + \nu\sum_{k=1}^{\infty}\left(\alpha_k''\frac{Z^k}{(1+aZ)^k} + \alpha''_{-k}\frac{(1+aZ)^k}{Z^k}\right), \end{aligned}
$$

$$
(30)\quad \begin{aligned} F_1(Z) = & -\frac{2}{3}\frac{N_1(\rho_2)}{\rho_2^2}Z^3 - \frac{N_2(\rho_2)}{\rho_2}Z^2 - 2N_3(\rho_2)Z + \\ & + 2m\log(1+aZ) + \nu\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k'\frac{Z^k}{(1+aZ)^k}. \end{aligned}
$$

Если имеем однородный круговой цилиндр, т. е. если $\mu_2 = \mu_1$ $(\nu = 0)$, тогда формулы (21) дают:

$$
N_1(\rho_2) = -\frac{3}{8}\rho_2^2, \quad N_2(\rho_2) = \frac{3}{4}a''\rho_2,
$$

$$
N_3(\rho_2) = -\frac{3}{8}a''^2 + \frac{2\sigma+3}{8}r_2^2, \quad N_4(\rho_2) = 0,
$$

и из формулы (29) и (30) получим известное выражение * для функции $F(z)$:

$$(31)\qquad F(Z)=\frac{1}{4}(Z-a'')^3-\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)r_2^2\cdot(Z-a')+\text{const.}$$

Наконец, если материалы различны ($\nu\neq 0$), по окружности — концентричны, тогда простые вычисления показывают, что

$$N_1(\rho_2)=-\frac{3}{8}\rho_2^2,\quad N_2(\rho_2)=0,\quad N_3(\rho_2)=\left(\frac{3}{8}+\frac{1}{4}\sigma\right)\rho_2^2,\quad N_4(\rho_2)=0$$

и что все коэффициенты d_k'' и d_k' (при $k=2,\ 4,\ 5\ldots$) а также α_k'', α_{-k}'' и α_k' (при $k=2,\ 3,\ 4\ldots$) равны нулю. Коэффициенты же

$$d_1'',\ d_3'',\ d_1',\ d_3',\ \alpha_1'',\ \alpha_{-1}''\ \text{ и }\ \alpha_1'$$

имеют значения:

$$d_1''=2N_3(\rho_2)=\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_2^2,\quad d_1'=2N_3(\rho_1)=\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_1^2,$$

$$d_3''=2N_1(\rho_2)=-\frac{3}{4}\rho_2^2,\qquad d_3'=2N_1(\rho_1)=-\frac{3}{4}\rho_1^2,$$

$$\alpha_1''=-\frac{\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_1^2(\rho_2^2-\rho_1^2)}{\rho_2^2-\nu\rho_1^2},\quad \alpha_1'=-\frac{\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)(\rho_2^4-\rho_1^4)}{\rho_2^2-\nu\rho_1^2},$$

$$\alpha_{-1}'=-\frac{\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_1^2\rho_2^2(\rho_2^2-\rho_1^2)}{\rho_2^2-\nu\rho_1^2}.$$

На основании этих, и формул (29) и (30) для функций $F_1(Z)$ и $F_2(Z)$ получим значения:

$$(32)\qquad \begin{aligned}F_2(Z)=\frac{1}{4}Z^3-\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_2^2 Z-\\ -\nu\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\frac{\rho_1^2(\rho_2^2-\rho_1^2)}{\rho_2^2-\nu\rho_1^2}\left(Z+\frac{\rho_1^2}{Z}\right),\end{aligned}$$

$$(33)\qquad F_1(Z)=\frac{1}{4}Z^3-\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho_2^2 Z-\nu\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\frac{\rho_2^4-\rho_1^4}{\rho_2^2-\nu\rho_1^2}.$$

Из формулы (32) при $\nu=0$ получим известное значение ** функции $F(Z)$ для полой эксцентрической трубы:

$$(34)\qquad F_1(Z)=\frac{1}{4}Z^3-\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\left[(\rho_1^2+\rho_2^2)Z+\frac{\rho_1^2\rho_2^2}{z}\right],$$

* См. Love. Lehrbuch der Elastizität (Deutsch von Timpe), S. 386.

** Ibid., S. 306.

и функция χ (вещественная часть F) будет иметь вид:

$$(35)\quad \chi = -\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\cdot\left[(\rho_1^2+\rho_2^2)\rho+\frac{\rho_1^2\rho_2^2}{\rho}\right]\cos\vartheta+\frac{1}{4}\rho^3\cos 3\vartheta.$$

§ **4. Компоненты напряжения.** Не возвращаясь к старым переменным x и y, можно вычислить компоненты напряжения при помощи криволинейных координат, связаннных с преобразованием (9), аналогично тому, как это было сделано в задаче кручения.

Рассматривая ρ и ϑ (полярные координаты точки ζ), как криволинейные координаты точки Z, и обозначая, как и раньше, через ρ и ϑ нормали к линиям $\vartheta = \text{const}$ и $\rho = \text{const}$ на плоскости Z, проходящим через данную точку и направленные в сторону возрастания ρ и ϑ, имеем формулу:

$$(36)\qquad T_\rho - iT_\vartheta = \frac{\zeta\omega'(\zeta)}{\rho\cdot|\omega'(\zeta)|}(X_z - iY_z),^*$$

где T_ρ и T_ϑ — проекции на указанные нормали вектора (X_z, Z_z). На основании (3) последняя формула принимает вид:

$$(37)\quad T_{j\rho}-iT_{j\vartheta} = -A\mu_j\zeta\,\frac{f_j'(\zeta)+\omega'(\zeta)\left[\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\bar\omega^2(\bar\zeta)+\frac{1}{2}\omega(\zeta)\cdot\bar\omega(\bar\zeta)-\right.}{\rho\cdot|\omega'(\zeta)|}$$
$$\frac{\left.-\frac{3}{4}\omega^2(\zeta)-(\sigma+1)x_c\bar\omega(\bar\zeta)+x_c\omega(\zeta)+\frac{1}{2}\sigma x_c^2\right]}{\rho\cdot|\omega'(\zeta)|}$$

где j указывает область, к которой относится рассматриваемая точка.

Простое вычисление дает:

$$\frac{\zeta\cdot\omega'(\zeta)}{\rho\cdot|\omega'(\zeta)|}\left[\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\bar\omega^2(\bar\zeta)+\frac{1}{2}\omega(\zeta)\cdot\bar\omega(\bar\zeta)-\frac{3}{4}\omega^2(\zeta)-\right.$$
$$\left.-(\sigma+1)x_c\bar\omega(\bar\zeta)+x_c\omega(\zeta)+\frac{1}{2}\sigma x_c^2\right]=$$

$$(38)\qquad = \frac{\rho\cdot\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\bar\zeta}{(1-a\bar\zeta)(1-a\zeta)}+\frac{(1-2ax_c)\rho\cdot\zeta+2x_c\rho^{-1}\zeta^2}{2(1-a\zeta)^2}-\frac{3}{4}\frac{\zeta^3(1-a\bar\zeta)}{\rho(1-a\zeta)^3}+$$
$$+\frac{\sigma x_c^2\zeta-\rho^2x_c(a\sigma x_c+2\sigma+2)}{2\rho(1-a\zeta)}=$$

$$=\frac{-x_c\rho(\sigma a x_c+\sigma+1)+\left[\rho^2\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)+\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1+a^2\rho^2)+a\rho^2x_c(\sigma+1)\right]\cos\vartheta}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}+$$

* См. «Кручение».

$$+\frac{a\rho^3(3ax_c-1)+\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1+a^2\rho^2)-2ax_c\right]\cos\vartheta+x_c\rho\cos 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}-$$

$$-\frac{3\rho^2}{4}\cdot\frac{\cos 3\vartheta-4a\rho\cos 2\vartheta+a^2\rho^2(6+a^2\rho^2)\cos\vartheta-4a^3\rho^3}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}+$$

(38) $$+i\left\{-\frac{\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho^2-\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1-a^2\rho^2)+a\rho^2x_c(\sigma+1)}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}\sin\vartheta+\right.$$

$$+\frac{\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1-a^2\rho^2)-2ax_c\right]\sin\vartheta+x_c\rho\sin 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}-$$

$$\left.-\frac{3\rho^2}{4}\cdot\frac{\sin 3\vartheta-4a\rho\sin 2\vartheta+a^2\rho^2(6-a^2\rho^2)\sin\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}\right\};$$

Из формулы (37), полагая $j=2,\ 1$, на основании (38), получим:

$$T_{2\rho}=-A\mu_2\left\{\frac{-x_c\rho(\sigma ax_c+\sigma+1)+\left[\rho^2\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)+\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1+a^2\rho^2)+a\rho^2x_c(\sigma+1)\right]\cos\vartheta}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}+\right.$$

9) $$+\frac{a\rho^3(3ax_c-1)+\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1+a^2\rho^2)-2ax_c\right]\cos\vartheta+x_c\rho\cos 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}-\frac{3\rho^2}{4}\cdot\frac{\cos 3\vartheta-4a\rho\cos 2\vartheta+a^2\rho^2(6+a^2\rho^2)\cos\vartheta-4a^3\rho^3}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}+$$

$$\left.+\frac{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}{\rho}\left[m+\sum_{k=1}^{\infty}k\left(a_k''\rho^k-a_{-k}''\rho^{-k}\right)\cos k\vartheta\right]\right\},$$

$$T_{2\vartheta}=A\mu_2\left\{\frac{\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho^2-\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1-a^2\rho^2)+a\rho^2x_c(\sigma+1}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}\sin\vartheta+\frac{\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1-a^2\rho^2)-2x_ca\right]\sin\vartheta+x_c\rho\sin 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}-\right.$$

0) $$\left.-\frac{3\rho^2}{4}\frac{\sin 3\vartheta-4a\rho\sin 2\vartheta+a^2\rho^2(6-a^2\rho^2)\sin\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}+\frac{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}{\rho}\sum_{k=1}k\left(a_k''\rho^k+a_{-k}''\rho^{-k}\right)\sin k\vartheta\right\},$$

$$T_{1\rho}=-A\mu_1\left\{\frac{-x_c\rho(\sigma ax_c+\sigma+1)+\left[\rho^2\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)+\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1+a^2\rho^2)+a\rho^2x_c(\sigma+1\right]\cos\vartheta}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}+\right.$$

1) $$+\frac{a\rho^3(3ax_c-1)+\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1+a^2\rho^2)-2ax_c\right]\cos\vartheta+x_c\rho\cos 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}-$$

$$-\frac{3\rho^2}{4}\frac{\cos 3\vartheta-4a\rho\cos 2\vartheta+a^2\rho^2(6+a^2\rho^2)\cos\vartheta-4a^3\rho^3}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}+$$

$$\left.+\frac{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}{\rho}\sum_{k=1}^{\infty}k\cdot a_k'\rho^k\cos k\vartheta\right\},$$

$$T_{1\vartheta}=A\mu_1\left\{-\frac{\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\sigma\right)\rho^2-\frac{1}{2}\sigma x_c^2(1-a^2\rho^2)+a\rho^2 x_c(\sigma+1)}{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}\sin\vartheta+\frac{\rho^2\left[\left(\frac{1}{2}-ax_c\right)(1-a^2\rho^2)-2ax_c\right]\sin\vartheta+x_c\rho\sin 2\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^2}\right. \tag{42}$$

$$-\frac{3\rho^2}{4}\frac{\sin 3\vartheta-4a\rho\sin 2\vartheta+a^2\rho^2(\sigma-a^2\rho^2)\sin\vartheta}{(1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2)^3}+$$

$$\left.+\frac{1-2a\rho\cos\vartheta+a^2\rho^2}{\rho}\sum_{k=1}^{\infty}k\cdot a_k'\rho^k\cos k\vartheta\right\},$$

где постоянная A определена по формуле (5) и имеет значение:

$$A=\frac{P}{I_E}=\frac{P}{E_2 I-(E_2-E_1)I_1}= \tag{43}$$

$$=\frac{4P}{E_2\pi r_2^2(r_2^2-4a''^2)-(E_2-E_1)r_1^2(r_1^2-4a'^2)}.$$

Величина напряжения в точке (ρ, ϑ, z) будет дана формулой:

$$|T|=\sqrt{T_\rho^2+T_\vartheta^2+Z_z^2}. \tag{44}$$

Ленинград
24 апреля 1933 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

О ДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ НА ЖИРНЫЕ КЕТОНЫ

А. Е. ФАВОРСКОГО и И. Н. НАЗАРОВА

К вопросу о существовании металлкетилов в жирном ряду

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реакция между металлическим натрием и кетонами ароматического ряда была изучена давно. Первое наблюдение из этой области было опубликовано Бекманом и Паулем в 1891 г.[1]

Они изучили эту интересную реакцию на примере бензофенона и фенил-α-нафтилкетона. При внесении металлического натрия в эфирный раствор названных кетонов тотчас же начинается энергичное воздействие со значительным разогреванием, доводящим эфир до кипения. При этом возникает окрашенное натровое производное кетона, выделяющееся, при увеличивающейся концентрации, кристаллическим или в форме порошка. Это соединение чрезвычайно чувствительно по отношению к кислороду и обесцвечивается уже на воздухе с сильным разогреванием.

При разложении натрового производного кетона водой, Бекман и Пауль получали соответствующий пинакон, спирт и исходный кетон в количественных соотношениях, сильно колеблющихся в зависимости от количества применяемой воды и быстроты работы. Так напр., в случае разложения водой натрпроизводного бензофенона Бекман и Пауль получили бензпинакон, бензгидрол и исходный бензофенон. Определением содержания натрия в натровом производном кетона они доказали, что на каждую молекулу его воздействует один атом металла. Так как при реакции совершенно

[1] A., 266, 1. (1891).

отсутствует выделение водорода, то и изобразили они процесс следующей схемой:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!CO \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!CONa$$
$$+ \begin{array}{c} Na \\ Na \end{array} = \qquad \begin{array}{c} | \\ O \\ | \end{array}$$
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!CO \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!CNa$$

При разложении же последнего соединения водой, по их мнению, натрий заменяется водородом с образованием, в зависимости от условий опыта, или бензпинакона или его продуктов расщепления: бензгидрола и бензофенона.

Но эта формула строения оказалась неправильной, так как она не объясняла ни окрашенности соединения, ни его ненасыщенности и чувствительности к кислороду воздуха.

20 лет спустя эта реакция действия натрия на диарилкетоны была вновь подвергнута основательному изучению В. Шленком и его учениками.[1]

Подтвердив в основном прежние наблюдения Пауля и Бекмана он дополнил их рядом новых интересных фактов и расширил эту реакцию на целый ряд новых ароматических кетонов.

Что же касается строения получающихся соединений, то на основании аналогии их с триарилметилами (окрашенность и большая чувствительность к кислороду), а также прямого определения молекулярного веса в кипящем эфире, Шленк доказал, что мы имеем здесь соединение с трехвалентным углеродом общей формулы:

$$\begin{array}{l} Ar_1 \\ Ar_2 \end{array}\!\!>\!\overset{\vdots}{C}ONa \qquad (Ar = арилу)$$

Он назвал эти соединения металлкетилами, выделив их, таким образом, в новый класс соединений с трехвалентным углеродом.

Изучая кислородное соединение натрий-ди-бифенилкетила Шленк нашел, что «оно состоит из ди-бинфенилкетона и перекиси натрия. Последнее вещество может извлекаться водой, при этом получают щелочной водный раствор, который дает реакцию перекиси водорода».[2]

[1] B., 44, 1182 (1911); B. 46, 2840 (1913).
[2] B., 44, 1184 (1911).

На этом основании он допускает, что при действии кислорода на металлкетилы получается первоначально перекисное соединение, которое тотчас распадается, как показывает следующая схема:

$$\begin{matrix} \begin{matrix} Ar_1 \diagdown \\ \quad \rangle CONa \\ Ar_2 \diagup \end{matrix} & & \begin{matrix} Ar_1 \diagdown \\ \quad \rangle CO\vdots Na \\ Ar_2 \diagup \end{matrix} \\ & + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} = & \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \\ \begin{matrix} Ar_1 \diagdown \\ \quad \rangle CONa \\ Ar_2 \diagup \end{matrix} & & \begin{matrix} Ar_1 \diagdown \\ \quad \rangle CO\vdots Na \\ Ar_2 \diagup \end{matrix} \end{matrix}$$

Круг превращений при действии воды на металлкетилы Шленк объясняет следующим образом: «При воздействии воды образуется первоначально, вследствие замены щелочного металла на водород, свободный радикал:

$$\begin{matrix} Ar_1 \diagdown \\ \quad \rangle COH \\ Ar_2 \diagup \end{matrix}$$

Природа радикалов Ar, Ar_2 является решающей, достаточно ли четвертой валентности центрального атома углерода, чтобы могли соединиться два таких остатка в пинакон или же такое соединение невозможно».[1]

В последнем случае, вместо пинакона, должна образоваться смесь соответствующего кетона и спирта, что и было установлено Шленком при разложении водой натрий-ди-бифенилкетила.

По их отношению к металлическому натрию, указанный автор разделил все кетоны на три следующие группы:

I. Кетоны, содержащие при углероде, соседнем с карбонильной группой, подвижный водород, которые могут реагировать, таким образом, в энольной форме, как напр. ацетон CH_3 COH CH_2. В этом случае реакция образования натрового производного происходит с выделением водорода.

II. Кетоны, присоединяющие щелочные металлы без выделения водорода, но образующие не металлкетилы с трехвалентным углеродом, а димолекулярные соединения:

$$2\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ \quad \rangle CO \\ R_2 \diagup \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} R_1 \diagdown \\ \quad \rangle \\ R_2 \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C - C \\ | \quad\; | \\ ONa\ ONa \end{matrix} \begin{matrix} \diagup R_1 \\ \langle \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$$

[1] B., 44, 1187 (1911)

и наконец:

III. Кетоны, образующие металлкетилы:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle CO + Na = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \dot{C}ONa$$

Автор считает, что «мы не можем еще определенно сказать при каких кетонах будет иметь место реакция II, а при каких — реакция III. Следует все же ожидать, по всей вероятности, что между ними существует известный переход, т. е. случай, когда в растворе (как при триарилметилах) имеется равновесие между моно-и димолекулярной формой.

Решить вопрос о том, существует ли в каждом отдельном случае в растворе моно-или димолекулярное соединение как правило очень легко, так как трехвалентный углерод обнаруживается по своему хромоформному действию».[1]

Если образование металлкетилов ароматического ряда довольно обстоятельно изучено на целом ряде представителей, то для кетонов жирного ряда на этот счет мы не имеем в литературе никаких указаний. Указание на возможность образования натрий «дикетилов» имеется в работе В. И. Егоровой «О действии натрия на хлорангидрид триметилуксусной кислоты».[2]

Все ароматические кетоны сходны между собой в том отношении, что они не содержат подвижного водорода при углероде связанным с карбонильной группой CO, т. е. эти кетоны не способны энолизироваться, благодаря чему действие металлического натрия может обнаруживаться исключительно лишь в его присоединении.

Из жирных кетонов указанным свойством могут обладать только кетоны типа:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_2 \end{matrix} \rangle C - CO - C \langle \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \\ R_6 \end{matrix}$$

которые, при действии на них металлического натрия или должны оставаться совершенно индифферентными или также присоединять таковой к карбонильному кислороду.

Эта ожидаемая аналогия замещенных ацетонов с ароматическими кетонами, в их поведении по отношению к металлическому натрию, в наших работах подтвердилась со значительной подробностью.

[1] B., 46, 2843 (1913).
[2] ЖРХО, 1928, LX, 1199.

I. Действие натрия на гексаметилацетон

В качестве первого объекта мы взяли гексаметилацетон, имеющий следующее строение:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C-CO-C<\!\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}$$

При действии на эфирный раствор этого кетона металлического натрия вскоре появляется интенсивное темнокрасное окрашивание, мгновенно исчезающее на воздухе. Если доступ воздуха к раствору снова прекратить, то окраска появляется вновь. Таким путем образование металлкетила можно констатировать на протяжении 3—4 суток. После разложения водой обесцвеченного раствора, водно-щелочная жидкость так же, как и в случае ароматических кетонов, дает реакцию на перекись водорода.

$$\begin{array}{c}\begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>CONa\\ \\ \\ \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>CONa\end{array} + \begin{array}{c}O\\|\\O\end{array} = \begin{array}{c}\begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>CO\,Na\\ |\\ O\\ |\\ O\\ |\\ \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>CO\,Na\end{array}$$

Если эфирный раствор гексаметилацетона с натрием запаять в трубке и оставить стоять при обыкновенной температуре, то наблюдается интересное явление: сначала окраска постепенно нарастает, затем, через несколько суток, начинает падать и еще через несколько дней обесцвечивается совершенно. Вместо растворимого в эфире и окрашенного металлкетила выпадают бесцветные кристаллы алкоголята пинакона.

Такое течение реакции должно выражаться следующей схемой:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>CO + Na = \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>\overset{|}{C}ONa$$

$$\text{II}\qquad 2\begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}\ldots\ldots = \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\(CH_3)_3C\end{array}\!\!>\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}<\!\!\begin{array}{l}C(CH_3)_3\\C(CH_3)_3\end{array}$$

причем скорости реакций образования металлкетила (I) и образования алкоголята (II) близки между собой и длятся в течение нескольких дней.

Ассоциация жирных металлкетилов в алкоголят пинакона (II) представляет собою главное отличие их от ароматических металлкетилов. Для последних эта реакция идет в обратном направлении, т. е. алкоголяты ароматических пинаконов способны диссоциировать в свободные металлкетилы.

Случаи диссоциации алкоголятов ароматических пинаконов были указаны еще Шленком.[1] «Если смешать суспензию бензпинакона в бензоле с концентрированным спиртовым раствором этилата натрия, то образуется бензофенон-натрий, который легко узнать по появлению неустойчивой темноголубой окраски».

Эти превращения он иллюстрирует следующим образом:

$$(C_6H_5)_2C(OH)—C(OH)(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = (C_6H_5)_2C(ONa)—C(ONa)(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5OH$$

$$\downarrow$$

$$2\,(C_6H_5)_2C(ONa)\ldots$$

Наши попытки вызвать диссоциацию алкоголята гексаметилацетонпинакона не привели к положительному результату.

При действии металлического натрия на гексаметилацетон без растворителя, в общем получаются те же результаты — реакция проходит со значительным разогреванием, появляется оранжевое окрашивание, поверхность натрия покрывается оранжевым налетом металлкетила, а вся масса через несколько часов становится густой от выделяющихся кристаллов алкоголята пинакона. Выделения водорода при этом не происходит совершенно. Через несколько дней реакционная масса почти совсем затвердевает и обесцвечивается.

В виду неустойчивости металлкетила и его постепенного превращения в алкоголят пинакона — изолировать это соединение не представилось возможным.

При разложении водой натрового производного гексаметилацетона получается смесь трех соединений, приблизительно в равных количествах:

[1] B., 46, 2841 (1913).

тетратретичнобутилэтиленгликоля, исходного гексаметилацетона и его спирта.

Появление этих соединений объясняется следующим уравнением реакции:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{array}\!\!>\underset{ONa}{\overset{}{C}}-\underset{ONa}{\overset{}{C}}<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{array} + 2HOH =$$

$$= \begin{array}{l} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{array}\!\!>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{array} + 2NaOH$$

Около $^2/_3$ получающегося пинакона, в момент его возникновения, распадается на гексаметилацетон и его спирт, как показывает следующая схема:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{array}\!\!>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{array}\!\!>CO + \begin{array}{l} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{array}\!\!>CHOH$$

Случаи распада пинаконов на соответствующие спирты и кетоны были указаны неоднократно[1]. Так например, бензпинакон, при нагревании до его температуры плавления, гладко распадается на бензофенон и бензгидрол.[2]

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}<\!\!\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>CO + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>CHOH$$

Согласно представлениям Е. Бергмана и Шухардта,[3] механизм распада пинаконов на кетоны и гидролы следует представить таким образом, что пинакон, первоначально распадается по этановой связи углеродов на два свободных радикала, которые стабилизируются затем в спирт и кетон:

$$R_2\underset{OH}{C}-\underset{OH}{CR_2} \rightarrow R_2\underset{OH}{C}\ldots \rightarrow R_2CO + R_2CHOH$$

1 H. Meerwein. A., 419, 170 (1919). — W. Thörner u. Th. Zincke. B., 13, 644—646 (1880), и B., 10, 1476 (1877).

2 W. Thörner u. Th. Zincke. B., 10, 1473 (1877).

3 A., 487, 225 (1931).

Возникновение спирта из динатрового соединения по схеме:[1]

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}ONa \\ Na\end{matrix} + 2HOH = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!CHOH + 2NaOH$$

является исключенным потому, что согласно анализу натрового производного, на одну молекулу кетона приходится только один атом натрия, т. е., что мы имеем здесь соединение элементарного состава $C_9H_{18}ONa$.[2]

Легкая способность тетратретичнобутилэтиленгликоля к дегидратации обнаруживается в том, что он, будучи нагрет до температуры 220—250°, отдает воду и переходит в соответствующий панаколин.

Для осуществления перегруппировки пинакона мы выбрали метод, предложенный Мейервайном при помощи холодной, концентрированной серной кислоты.[3]

В результате отщепления воды из пинакона, теоретически возможны следующие два соединения:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!C-CO-C(CH_3)_3 & \text{I} \\ \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!C\overset{O}{\frown}C\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3\end{matrix} & \text{II}\end{cases}$$

Произведенные анализы действительно показали, что полученный в результате перегруппировки продукт обладает формулой $C_{18}H_{36}O$. Но, так как он, в свою очередь, также реагирует с металлическим натрием (без растворителя), давая соединение прекрасного фиолетового цвета, переходящее через несколько дней в яркокрасное и наконец желтое, восстанавливается в соответствующий спирт и не реагирует при нагревании с водой, то ему необходимо приписать строение I.

Таким образом, следует допустить, что при перегруппировке тетратретичнобутилэтиленгликоля возникает 1, 1, 1 триметил 3, 3, 3 тритре-

[1] W. Schlenk и др. B., 47, 488 (1914).

[2] Образования динатровых соединений жирных кетонов, в отличие от ароматических, не происходит совершенно. Об этом можно заключить как по анализам натрпроизводных, так и по их постоянной, неизменчивой окраске, превращающихся наконец в бесцветный алкоголят.

[3] A., 396, 226 (1913).

тичнобутилацетон с перемещением третичного радикала. Такие перегруппировки пинаконов, с перемещением третичного радикала, еще не были констатированы до сих пор.

Этот кетон с большим трудом обесцвечивает раствор перманганата, не дает реакций карбонильной группы, а с бромной водой моментально образует кристаллическое соединение желтого цвета, которому по всей вероятности следует приписать следующее строение:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C\diagdown \\ (CH_3)_3C{-}C{-}CO{-}C(CH_3)_3 + Br_2 = \\ (CH_3)_3C\diagup \end{array} \begin{array}{l} (CH_3)_3C\diagdown \\ (CH_3)_3C{-}C{-}C\,Br\,(OBr)\,C\,(CH_3)_3 \\ (CH_3)_3C\diagup \end{array}$$

Водой, а еще быстрее щелочами, оно разрушется с выделением исходного кетона и образованием свободной бромистоводородной и бромноватистой кислот, наличие которых обнаруживается как кислой реакцией бесцветного водного раствора, так и выделением свободного иода после внесения в него кристаллов иодистого калия.

Разрушается это соединение также и при простом стоянии на свету.

Разбавленная серная кислота на него не действует.

1, 1, 1 Триметил 3, 3, 3 тритретичнобутилацетон, натрием в спиртовом растворе восстанавливается в соответствующий спирт.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C\diagdown \\ (CH_3)_3C{-}C{-}CO{-}C(CH_3)_3 + H_2 = \\ (CH_3)_3C\diagup \end{array} \begin{array}{l} (CH_3)_3C\diagdown \\ (CH_3)_3C{-}C{-}CHOH\,C(CH_3)_3 \\ (CH_3)_3C\diagup \end{array}$$

Полученный спирт не реагирует с фенилизоцианатом, несмотря на длительность взаимодействия и даже нагревание в запаянной трубке до температуры 150—180°.

Не удалось также получить и бензоильного производного.

С бромной водой этот спирт дает то же кристаллическое соединение, что и исходный кетон.

При действии сухого углекислого газа на эфирный раствор натрийгексаметилацетона, последний моментально обесцвечивается с выделением чистого белого порошка.

После разложения его водой и подкисления щелочной жидкости, выделяется CO_2 и густая маслообразная кислота, которая по произведенным анализам имеет элементарный состав $C_{10}H_{20}O_3$ и является неизвестной

до сих пор ди-третично-бутилгликолевой кислотой. Ее образование, по аналогии с ароматическими металлкетилами[1] может быть изображено следующей схемой:

$$2\ \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!CONa + 2CO_2 = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!COCOONa \atop \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!CO\,COONa \quad + \begin{matrix}H \\ | \\ OH\end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!C(OH)COONa + NaHCO_3$$

II. Действие натрия на пентаметилацетон.

Если воздействие металлического натрия на сполна замещенные ацетоны может протекать только в одном направлении, а именно в сторону присоединения натрия к карбонильному кислороду, то в случае не сполна замещенных ацетонов эта реакция может усложняться возможной в данном случае энолизацией.

При действии металлического натрия на пентаметилацетон $(CH_3)_3CCO\,CH(CH_3)_2$ реакция неожиданным образом проходит совершенно аналогично гексаметилацетону, т. е. также постепенно образуется неустойчивый металлкетил оранжевого цвета, ассоциирующий через несколько дней в бесцветный алкоголят пинакона.

Выделения водорода при этом не происходит совершенно.

$$\text{I} \qquad \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!CO + Na = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!CONa$$

$$\text{II} \qquad 2\ \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle ONa}{\overset{}{C}}\ldots = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!\underset{ONa}{C}-\underset{ONa}{C}\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

При разложении водой натрового производного пентаметилацетона в преобладающем количестве получается смесь исходного кетона и его

[1] B., 47, 489 (1914).

спирта, и в меньшем количестве образуется продукт камфарного запаха, кипящий около 133° при 15 мм.

К сожалению, из-за недостаточного количества вещества нам не удалось как следует очистить его от различных примесей, но произведенные анализы все же с большой долей вероятности, позволяют заключить, что здесь также образуется соответствущий пинакон:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!\underset{ONa}{\underset{|}{C}}-\underset{ONa}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH(CH_3)_2\end{matrix} + 2HOH = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

Этот пинакон вследствие значительных примесей оставался жидким и имел желтоватый цвет.

Водный щелочной раствор, получившийся после разложения водой обесцвеченного натрового производного пентаметилацетона, после подкисления, также дает реакцию на перекись водорода (при внесении KJ — иод выделяется в свободном виде).

Аналпз натрового производного пентаметилацетона показал, что и здесь, как в случае с гексаметилацетоном один атом натрия присоединяется к одной молекуле кетона.

Образование спирта здесь также возможно только через расщепление пинакона соответственно схеме, приведенной для гексаметилацетона.

Изучение дальнейших превращений пентаметилацетона, а также повторение этого опыта с большим количеством вещества, мы надеемся осуществить в ближайшее время.

III. Действие металлического натрия на пинаколин

Результаты воздействия металлического натрия на пинаколин оказались особенно поразительными.

Легкая способность его энолизироваться известна давно, чем и пользуются в реакциях алкилирования пинаколина с помощью амида натрия и иодистых алкилов, изображая этот процесс следующим образом:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3\\C\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + NH_2Na = \begin{matrix}(CH_3)_3\\C\\|\\CONa\\\|\\CH_2\end{matrix} + NH_3; \quad \begin{matrix}(CH_3)_3\\C\\|\\CONa\\\|\\CH_2\end{matrix} + RJ = \begin{matrix}(CH_3)_3\\C\\|\\CO\\|\\CH_2\\R\end{matrix} + NaJ$$

При разложении водой натр-энольного производного пинаколина (желтого цвета), в данном случае, количественно образуется неизменный кетон.[1]

$$\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ C \\ | \\ CONa \\ \| \\ CH_2\end{matrix} + HOH = \begin{matrix}(CH_3)_3 \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3\end{matrix} + NaOH$$

При воздействии же металлического натрия на пинаколин (без растворителя, в запаянной трубке) энолизация наступает в незначительном размере, а реакция протекает главным образом, в сторону присоединения натрия к карбонильному кислороду с образованием бесцветного алкоголята пинакона.

Изменения и появления окраски при этом совершенно не происходит.

Выступление же в водной щелочной жидкости, после разложения алкоголята пинакона водой, перекиси водорода доказывает, что и здесь его образование идет через мимолетное возникновение металлкетила.

I $$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>CO + Na = \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>\overset{|}{C} - ONa$$

II $$2\ \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>\underset{ONa}{\underset{|}{C}}\cdots = \begin{matrix}(CH^3)_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>\underset{ONa}{\underset{|}{C}} - \underset{ONa}{\underset{|}{C}}<\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH_3\end{matrix}$$

Если при гекса- и пентаметилацетоне обе реакции протекают постепенно, приблизительно с одинаковой скоростью и завершаются лишь через несколько дней, то при пинаколине только I реакция протекает медленно, в то время, как реакция II совершается мгновенно.

Вследствие этого, свободный металлкетил не появляется совершенно, а вместо него мы имеем все нарастающие количества бесцветного алкоголята пинаколин-пинакона.

При разложении его водой получают также неожиданные и интересные результаты. Несмотря на разнообразные попытки (было поставлено всего 6 опытов) совершенно не удается выделить сам пинаколин-пинакон, а все время получаются продукты его дегидратации, с отщеплением одной молекулы воды, с прекрасным выходом (до 80%) и остальное количество — смесь исходного пинаколина и его спирта.

[1] Haller u. Bauer An. Ch. (8), 29 (314).

Получающиеся продукты дегидратации пинаколин-пинакона не представляют собою однородного вещества, они кипят в значительном пределе, а именно, 90—107° при 15 мм, имеют различный удельный вес, запах и различные химические свойства. Вполне разделить эту смесь на составляющие ее компоненты не представляется возможным даже при помощи многократной фракционировки. При этом получается значительное количество головной фракции, кипящей 90—91° при 15 мм и меньшее количество фракции, кипящей 105—107° при 15 мм — большая же часть вещества остается в средних фракциях.

Произведенные анализы показали, что все они имеют один и тот же элементарный состав, а именно $C_{12}H_{24}O$ и обладают одинаковой величиной молекулы.

Полученные результаты с несомненностью доказывают, что алкоголят пинаколин-пинакона, в момент разложения его водой претерпевает сложные превращения: с одной стороны, небольшие количества его, расщепляясь, дают спирт и исходный пинаколин, а с другой стороны, главная масса образующегося пинаколин-пинакона, с отщеплением одной молекулы воды, дает смесь продуктов его дегидратации.

Эти превращения алкоголята пинаколин-пинакона тем более неожиданны и интересны, что сам пинаколин-пинакон, полученный еще Фриделем, не дает при обработке его разбавленной серной кислотой соответствующего пинаколина, а распадается при этом на обыкновенный пинаколин и тетраметил этилен:[1]

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3\end{matrix}\!\!\!>\underset{\substack{|\\OH}}{C}-\underset{\substack{|\\OH}}{C}<\!\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH_3\end{matrix} - H_2O \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_3\\ | \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}(CH_3)_2\\ \vee \\ C \\ \| \\ C \\ \wedge \\ (CH_3)_2\end{matrix}$$

При воздействии же уксусного ангидрида он расщепляется на пинаколин и его спирт.[2]

Объяснить это различие превращений пинаколин-пинакона и его алкоголята в настоящее время не представляется возможным.

[1] Couturier. An. Ch., 6, 26, 497 (1892).
[2] Delacge. Bull., 4, 1, 539.

Весьма вероятно, что это зависит или от условий самой дегидратации или от того, что мы здесь имеем дело с двумя стереизомерными пинаконами, различное поведение которых при перегруппировках уже было отмечено в литературе.[1]

При отщеплении одной молекулы воды из указанного выше пинаколинпинакона возможны следующие 4 соединения:

$$\text{I}\quad \begin{array}{l}(CH_3)_3C\diagdown\\ H_3C-C-CO-C(CH_3)_3\\ H_3C\diagup\end{array} \leftarrow \quad \begin{array}{ccc}(CH_3)_3C & & C(CH_3)_3\\ & \rangle C - C\langle & \\ H_3C & | \quad\; | & CH_3\\ & OH \;\; OH & \end{array} \quad \rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\ H_3C\end{array}\rangle C\overset{O}{\diagup\!\diagdown} C\langle\begin{array}{l}C(CH_3)_3\\ CH_3\end{array}\quad \text{IV}$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{l}(CH_3)_3C\diagdown\\ (CH_3)_3C-C-CO-CH_3\\ H_3C\diagup\end{array} \leftarrow \qquad\qquad \rightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_3C-C\;-\;C\langle^{C(CH_3)_3}_{CH_3}\\ \qquad\quad\;\; \| \qquad |\\ \qquad\quad CH_2 \quad OH\end{array}\quad \text{III}$$

Так как высшая фракция 105—107° при 15 мм, при обыкновенном давлении не перегоняется без разложения, а отдает при этом еще одну молекулу воды и переходит в непредельный углеводород состава $C_{12}H$ то можно было предполагать, что она имеет строение III, являясь таким образом, непредельным спиртом 2, 3 дитретичнобутилбутен(1)ол(3)'ом. Правильность этого предположения была доказана окислением ее водным раствором перманганата, причем была получена смесь триметилпировиноградной и триметилуксусной кислоты, а из нейтральных продуктов — пинаколин.

Результаты этого окисления должны выражаться следующей схемой:

$$\begin{array}{cc}(CH_3)_3 & (CH_3)_3\\ C & C\\ | & |\\ C - & C-OH\\ \| & |\\ CH_2 & CH_3\end{array} \rightarrow HO-\begin{array}{cc}(CH_3)_3 & (CH_3)_3\\ C & C\\ | & |\\ C - & C-OH\\ | & |\\ CH_2OH & CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_3\\ C\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{array} + \begin{array}{c}(CH_3)_3\\ C\\ |\\ CO\\ |\\ COOH\end{array}$$

Появление в продуктах окисления триметилуксусной кислоты объясняется вторичным окислением образующегося пинаколина и триметилпировиноградной кислоты.

При перегонке 2, 3 дитретичнобутилбутен(1)ол(3)'а с безводной щавелевой кислотой, особенно легко получается непредельный углеводород

[1] E. Bergmann u. Schuchardt. A., 487, 225 (1931).

состава $C_{12}H_{22}$, который оказался неизвестным до сих пор 2, 3 ди-третичнобутил бутадиеном:[1]

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagup C(CH_3)_3 \\ (CH_3)_3C - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{C} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown CH_3 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3C - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - C(CH_3)_3$$

Присоединение брома к указанному углеводороду происходит только в количестве одной молекулы.

Строение этого углеводорода было без сомнения установлено окислением его водным раствором перманганата — причем образуется смесь триметилпировиноградной и триметилуксусной кислот.

Окисление его происходит таким образом по следующей схеме:

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_3 & (CH_3)_3 \\ C & C \\ | & | \\ C & \text{——} C \\ \| & \| \\ CH_2 & CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & (CH_3)_3 & (CH_3)_3 \\ & C & C \\ & | & | \\ HO - & C & \text{——} C - OH \\ & | & | \\ & CH_2OH & CH_2OH \end{array} \rightarrow 2 \begin{array}{c} (CH_3)_3 \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

Появление триметилуксусной кислоты и здесь следует объяснить вторичным окислением триметилпировиноградной кислоты.

Из нейтральных продуктов окисления нам не удалось выделить соответствующего эритрита, несмотря на то, что окисление было произведено и в водном и в ацетоновом растворе.

Он, повидимому, очень легко распадается на две молекулы триметилпировиноградной кислоты, соответственно схеме, приведенной выше.

Пинаколин здесь также совершенно отсутствует в нейтральных продуктах окисления.

Наличие в углеводороде двух сопряженных двойных связей было установлено также конденсацией его с малеиновым ангидридом.

Реакция, открытая Дильс и Альдером[2] приводит в данном случае к образованию 2, 3 ди-третичнобутил-тетрагидрофталевого ангидрида.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C - C \diagup\!\!\diagup CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_3C - C \diagdown\!\!\diagdown CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH - CO \diagdown \\ \| \qquad\qquad\; O \\ CH - CO \diagup \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ (CH_3)_3C - C \diagup \qquad \diagdown CH - CO \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad O \\ (CH_3)_3C - C \diagdown \qquad \diagup CH - CO \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \end{array}$$

[1] Это обезвоживание происходит и при нагревании с хлористым бензоилом, который превращается при этом в бензойную кислоту.

[2] A., 460, 98 (1926).

При нагревании с раствором щелочи из него образуется соответствующая ему 2, 3 ди-третичнобутил-тетрагидрофталевая кислота.

Насколько нам известно, до настоящего времени еще не были констатированы случаи образования непредельных спиртов при обезвоживании пинаконов.

Образование же непредельных углеводородов отмечалось неоднократно. Так например, при обработке разбавленной серной кислотой пинаконов:

$$(CH_3CH_2)_2C(OH)-C(OH)(CH_2CH_3)_2 \quad \text{и} \quad (CH_3CH_2CH_2)_2C(OH)-C(OH)(CH_2CH_2CH_3)_2$$

возникают соответствующие им углеводороды состава $C_{10}H_{18}$ и $C_{14}H_{26}$ вместе с соединениями состава $C_{10}H_{20}O$ и $C_{14}H_{28}O$.[1]

При обезвоживании же as. ди-метил-ди-бензил-гликоля совершенно не образуется никакого пинаколина, а исключительно углеводород:[2]

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_2C_6H_5)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}C(CH_3)-C(CH_2C_6H_5){=}CHC_6H_5$$

Низшая фракция, получаемая при разложении водой отмеченного выше алкоголята пинаколин-пинакона, а именно, фракция 90—91° при 15 мм перегоняется без отдачи воды, также и при обыкновенном давлении.

Натрий в абсолютном спирте ее легко и количественно восстанавливает в соответствующий спирт, который, в свою очередь, хромовой смесью легко окисляется обратно в исходный кетон.

При нагревании с водой и разбавленной серной кислотой это соединение не изменяется. Не изменяется оно также при перегоне с безводной щавелевой кислотой и при нагревании с хлористым бензоилом.

Эти данные говорят за то, что здесь совершенно отсутствует окисное соединение (IV) и что мы имеем дело с одним из изомерных пинаколинов или их смесью (I и II). Но, так как окисление указанной фракции бромной щелочью происходит в очень незначительных размерах, в то время как главная масса вещества остается неизменной, то приходится заключить, что она состоит главным образом из пинаколина I, изомерный же ему пинаколин II находится повидимому в качестве незначительной примеси.

[1] Zumpfe. M., 25, 124 (1904); Kohn. M., 26, 111 (1905); Lieben. M., 26, 35 (1905).
[2] Meerwein. A., 419, 134 (1919).

Это предположение находится в согласии с установленными наблюдениями относительно различной легкости перемещения алифатических радикалов при пинаколиновых перегруппировках. По этим наблюдениям метил легче перемещается, чем его гомологи.[1]

К этому же выводу пришел и Меервейн при изучении перегруппировок симметричных пинаконов.[2]

Перегруппировка пинаколин-пинакона, эфемерно образующегося в нашем случае, происходила бы согласно следующей схеме:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C-\underset{O}{C}<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_3 \\ CH_3\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C-CO-C(CH_3)_3$$

Чтобы доказать строение этого пинаколина он был окислен водным раствором перманганата, — при этом возникают пинаколин и триметилуксусная кислота (с незначительной примесью триметилпировиноградной кислоты, происшедшей повидимому от примеси непредельного спирта). Образуются также ничтожные количества высших кислот.

Появление, в качестве главных продуктов окисления, триметилуксусной кислоты и пинаколина позволяет истолковать процесс окисления в смысле схемы I:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>C-CO-C(CH_3)_3 - \begin{cases} \rightarrow (CH_3)_3C\,COOH + \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>COH \rightarrow (CH_3)_3\,C\,CO\,CH_3 & \text{I} \\ \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>C\,COOH + (CH_3)_3\,COH \rightarrow CH_3\,CO\,CH_3 & \text{II} \end{cases}$$

Отсутствие в продуктах окисления диметилтретичнобутил-уксусной кислоты и ацетона говорит за то, что окисление по схеме II, по крайней мере во сколько-нибудь значительных количествах, повидимому не имеет места.

[1] Лавринович. A., 185, 124 (1877); Herschmann. M., 14, 233 (1893); Braun и Kittel. M., 27, 803 (1906); Srymanski. B., 19, 1532 (1886).

[2] A., 396, 216 (1913).

Таким образом низшая фракция состоит почти исключительно из пентаметилтретичнобутил-ацетона (I).

Этот кетон не дает реакций карбонильной группы.

Соответствующий ему спирт, легко получаемый восстановлением кетона натрием в абсолютном алкоголе:

$$
\begin{array}{c}
|CH_3|_3 \\
C \quad CH_3\,CH_3 \\
\diagdown \;|\; \diagup \\
C \\
| \\
CO \\
| \\
C \\
|CH_3|_3
\end{array}
\xrightarrow{+H_2}
\begin{array}{c}
|CH_3|_3 \\
C \quad CH_3\,CH_3 \\
\diagdown \;|\; \diagup \\
C \\
| \\
CHOH \\
| \\
C \\
|CH_3|_3
\end{array}
$$

дает бензоильное и ацетильное производное и α-нафтилуретан, а с фенилизоцианатом реагирует с образованием густой, студнеобразной массы, обработать которую не представилось возможным.

Выше уже было отмечено, что данный спирт очень легко и гладко может окисляться хромовой смесью обратно в исходный пинаколин. Реакция проходит настолько легко, что начинается со значительным разогреванием уже при обыкновенной температуре и совершенно заканчивается при нагревании через несколько минут. Сам кетон при этом остается без изменения.

Это наблюдение было сделано нами на целом ряде других представителей: так напр., пента-и гексаметилацетон не окисляются хромовой смесью даже при кипячении на протяжении нескольких дней, в то время, как их спирты окисляются энергично уже при обыкновенной температуре.

Этот способ может служить особенно удобным путем переведения замещенных, вторичных спиртов, в соответствующие им кетоны.

Присоединение металлического натрия к карбонильному кислороду кетонов, способных к энолизации, в нашем случае к пентаметилацетону и пинаколину, не является исключением. Аналогичные случаи были констатированы и на других кетонах. Так напр., при воздействии натрия на эфирный раствор ацетофенона наступает также только частичная энолизация, в то время, как главная реакция идет в сторону образования окрашенного соединения, при разложении которого водой получается ацетофенонпинакон, исходный ацетофенон и фенилметилкарбинол.[1] Это присоедине-

[1] Bekman u. Paul. A., 266, 14 (1891).

ние натрия есть результат ненасыщенности карбонильного кислорода и оно должно быть свойственно, в той или иной степени, всем без исключения кетонам.

Синтез обыкновенного пинакона с помощью ацетона и магния, проходящий через промежуточное образование магний-алкоголята пинакона, имеет в своей основе тот же самый механизм реакции.

$$(CH_3)_2CO + Mg + CO(CH_3)_2 = (CH_3)_2C{-}O{-}Mg{-}O{-}C(CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2O} HO{-}C(CH_3)_2{-}C(CH_3)_2{-}OH + Mg(OH)_2.$$

Тем же путем происходит и синтез ароматических пинаконов по Гомбергу, для которого указанная схема уже предложена Е. Бергманом и Шухардтом.[1]

На степень ненасыщенности карбонильного кислорода большое влияние оказывают радикалы, связанные с карбонильной группой.

Фенильная группа (и арилы вообще), требуя для своей связи большего количества сродства, чем алифатические радикалы, увеличивают эту ненасыщенность карбонильного кислорода, что ясно можно видеть из следующей схемы:

$$Ar_1, Ar_2 > C \cdots O \cdots\cdots ; \quad R, R > C{=}O \cdots$$

Ar — (арилы)

(R — жирн. радикалы).

Этим объясняется, почему все ароматические кетоны легко присоединяют к себе металлический натрий, образуя устойчивые металлкетилы.

Присоединение натрия к жирным кетонам происходит менее энергично, а образующиеся металлкетилы гораздо менее устойчивы, в случае же пинаколина даже не способны к существованию, так как моментально ассоциируют в алкоголят пинакона. Неустойчивость жирных металлкетилов, с точки зрения рассматриваемой теории может быть иллюстрирована следующими схемами:

$$Ar_2 > C{-}ONa; \quad R_2 > C{-}ONa; \quad 2\, R_2 > C(ONa) \cdots = R_2 > C(ONa){-}C(ONa) < R_2.$$

[1] A., 487, 225 (1931).

Сравнительно большое остаточное сродство при центральном атоме углерода жирных металлкетилов и обусловливает их ассоциацию в алкоголят пинакона.

Изучая напряжение сродства различных алифатических радикалов методом пинаколиновых перегруппировок Меервейн пришел к выводу, что метил требует наибольшее количество сродства для своей связи по сравнению с его гомологами и меньше всего затрачивается сродства на связь третичного радикала.[1]

```
   H            H    H              CH₃              CH₃
   |            |    |              ▮                ▮
H—C ▬ ;  H—C▬C— ;  CH₃▬C— ;  CH₃▬C—
   |            |    |              |                ▮
   H            H    H              H                CH₃
```

С этой точки зрения легче всего, из жирных кетонов, должен присоединять металлический натрий ацетон и труднее всего гексаметилацетон, что видно из следующих схем:

```
 CH₃              CH₃ CH₃ CH₃
 ▮                  ╲  ▮  ╱
 C=O········ ;         C
 ▮                     |
 CH₃                   C=O···
                       |
                       C
                    ╱  ▮  ╲
                  CH₃ CH₃ CH₃.
```

При действии натрия на ацетон, как известно, совершенно не имеет места присоединение натрия, а только энолизация его с бурным выделением водорода. Наши же исследования с гексаметилацетоном, пентаметилацетоном и пинаколином показали, что энергия присоединения этих кетонов значительно ниже таковой ароматических кетонов, но в то же время она, повидимому, уменьшается от гексаметилацетона к пинаколину.

Третичный радикал, в данном случае, ближе всего подходит по своей сродствоемкости, к фенильной группе, метил обладает меньшей сродствоемкостью, а вторичный радикал занимает среднее положение между ними.

Противоречие этих данных с вышеприведенными выводами Меервейна, а также противоречивость данных, полученных на этот счет различ-

[1] A., 419, 131—133 (1919).

ными методами и описанными в литературе,[1] не позволяет еще в настоящее время сделать окончательный вывод о сродствоемкости различных алифатических радикалов.

В заключение следует отметить, что разветвление углеродной цепочки в связи с накоплением метильных групп, обусловливает собой, повидимому, тот характерный камфарный запах, который нам пришлось наблюдать у всех наших соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Действие металлического натрия на гексаметилацетон

Гексаметилацетон $(CH_3)_3$ CCOC $(CH_3)_3$ готовился нами по методу Haller'a и Bauer'a[2] исчерпывающим метилированием пинаколина с помощью амида натрия и иодистого метила.

Получаемый продукт имел температуру кипения 149—151° и физические константы сходные с литературными данными.

Было взято 30 г кетона, прибавлено к нему 9 г натрия (в лентах), колба наглухо закрыта пробкой и оставлена стоять при обыкновенной температуре. Сейчас же после внесения натрия появляется знакомое окрашивание от возникающего металлкетила, масса значительно разогревается (до 60—80°), а натрий переходит в раствор.

Через сутки вся масса значительно загустевает, выделяется бесцветное твердое вещество алкоголята пинакона и взаимодействие Na с кетоном затрудняется.

Тогда нагревается колба 5—6 час. до температуры 100—120°, натрий диспергируется сильным встряхиванием нагретой колбы и получают после охлаждения уже почти бесцветную твердую массу натрового производного. Выделения газов при этом не происходит совершенно.

Чтобы эту реакцию довести до конца, после охлаждения колбы, ее наполняют абсолютным эфиром и время от времени сильно встряхивают, чтобы облегчить взаимодействие с натрием оставшегося неизменным гексаметилацетона. Появление темнокрасной окраски свидетельствует о том, что реакция присоединения еще не закончена. Через несколько дней эта окраска исчезает и в осадке получается бесцветный алкоголят пинакона.

[1] S. Braun u. E. Engel. A., 436, 299 (1924) и B., 58, 2165 (1923); Skraup. B., 55, 1073 (1922) и A., 419, 1 (1919).

[2] C. R., 150, 582; An. Ch. (8), 29, 313.

После этого алкоголят пинакона, путем многократного экстрагирования эфиром освобождается от избыточного натрия и медленно разлагается водой при охлаждении охладительной смесью (снега с солью).

Эфирный слой отделяется на делительной воронке, промывается водой и сушится глауберовой солью. Водный слой имел резкую щелочную реакцию.

На его нейтрализацию пошло 195 см^3 $^1/_N H_2SO_4$, что соответствует 4.485 г натрия. По теории для $C_9H_{18}ONa$ следует — 4.79 г Na (на 30 г кетона).

Анализы самого натрового производного после отгонки эфира и высушивания его в вакууме дали следующие результаты:

На 0.2518 г вещества пошло на нейтрализацию 15.3 см^3 $^N/_{10}$ H_2SO_4.

	Найдено	Вычислено для $C_9H_{18}ONa$
Количество Na в %	13.97.	13.94.

В результате обработки эфирного слоя было получено: жидкой смеси кетона и его спирта, кипящей при 149—161° —8.5 г.

Кристаллического гексаметилацетонового спирта с температурой кипения 160—165° —7.5 г (по литературным данным он кипит при 165—166°).

Кристаллического пинакона с температурой кипения 156° при 13 мм —9 г.

Остальная часть вещества (главным образом кетона) была потеряна во время перегонки в вакууме.

Всего нами было поставлено четыре таких опыта, все они дали приблизительно одинаковый результат. Несмотря на частичную потерю вещества, все же отгонять спирт и кетон от пинакона удобнее всего в вакууме (по возможности в небольшом), так как при обыкновенном давлении, вследствие перегрева бани, пинакон начинает отщеплять воду, переходя в соответствующий пинаколин[1] — примерно между 200—250°.

Наличие гексаметилацетонового спирта $(CH_3)_3$ C CHOH $C(CH_3)_3$ было доказано получением уретана, сжиганием и определением молекулярного веса.

Один грамм спирта, смешанный с 1 г фенилизоцианата нагревается два часа на водяной бане — масса сплошь закристаллизовывается, после перекристаллизации ее из разбавленного алкоголя получают характерные

[1] Причина дегидратации пинакона еще окончательно не выяснена; ее мы наблюдали при нагревании, приблизительно до 200° два раза, но в одном случае вода не отщеплялась и при 250°.

кристаллы уретана с температурой плавления 119—120° (по литературным данным он плавится 118—119°). Этот же уретан был получен и из жидкой фракции, кипящей 149—161°.

При сжигании, 0.1667 г спирта дали 0.4560 г — CO_2 и 0.2040 г H_2O.

%	Найдено	Вычислено для $C_9H_{20}O$
C	74.60	75.00
H	13.70	13.89
O	11.70	11.11

При определении молекулярного веса 0.1355 г спирта, растворенного в 10.95 г бензола, дали понижение температуры замерзания бензола на 0.440°.

	Найдено	Вычислено для $C_9H_{20}O$
Молекулярный вес	144	144

Тетратретичнобутилэтиленгликоль с температурой кипения 156° при 13 мм был перекристаллизован до постоянной температуры плавления из абсолютного спирта, при этом он плавился при 85—86°. Пинакон имеет слабый камфарный запах, он растворим в спирте, эфире и бензоле.

Сожжение его дало следующий результат:

I	0.1529 г вещества дали	0.4235 г	CO_2	и	0.1740	H_2O.
II	0.1127 » » »	0.3100 »	CO_2	и	0.1317	H_2O.
III	0.1239 » » »	0.3425 »	CO_2	и	0.1420	H_2O.

	Найдено:			Вычислено для $C_{18}H_{38}O_2$:
%	I	II	III	
C	75.54	75.02	75.39	75.53
H	12.74	13.08	12.92	13.28
O	11.72	11.90	11.69	11.19

При определении молекулярного веса 0.1257 г вещества в 10.91 г бензола дали понижения на 0.21°.

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{38}O_2$
Молекулярный вес	281	285

Пинакон в эфирном растворе с натрием снова дает бесцветный осадок алкоголята. При его разложении водой получается уже не кристаллическая, а полужидкая масса. Но, к сожалению, из-за недостатка вещества мы не могли повторить этого опыта с большими количествами (взято было 0.5 г).

Эфирный и бензольный растворы пинакона, смешанные с концентрированным спиртом раствором этилата натрия не давали никакой окраски. Образование металлкетила не наступает также и при длительном стоянии, следовательно реакция:

$$2\ \frac{(CH_3)_3C}{(CH_3)_3C}\!>\!\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}- \rightleftharpoons \frac{(CH_3)_3C}{(CH_3)_3C}\!>\!\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}\!<\!\frac{C(CH_3)_3}{C(CH_3)_3}$$

является, повидимому, необратимой.

Перегруппировка тетратретичнобутилэтиленгликоля

(1,1,1 триметил 3,3,3 тритретичнобутилацетон)

$$[(CH_3)_3C]_3\,C—CO—C(CH_3)_3$$

К 35 г концентрированной серной кислоты, охлаждаемой охладительной смесью (—16°) постепенно, при постоянном встряхивании колбы, прибавлялось 3 г пинакона. Кристаллы пинакона переходили в раствор, а серная кислота окрашивалась в желтый цвет. Когда весь пинакон был внесен, жидкость стояла при обыкновенной температуре один час. После этого серная кислота выливалась на лед, возникшие продукты экстрагировались эфиром, сушились плавленным хлористым кальцием. После отгонки эфира на водяной бане остаток был перегнан в вакууме.

Он перегнался при 135—136° при 20 мм. Выход 2 г или 66%. В другом опыте было взято 5.5 г пинакона, продукты дегидратации отогнаны с водяным паром, отделены на делительной воронке и высушены хлористым кальцием.

Они перегнались при 119—121° и 12 мм. Получено 4.5 г или 82%.

При сожжении этих продуктов были получены такие данные:

I. 0.0807 г вещества дали 0.2380 г CO_2 и 0.0960 г H_2O
II. 0.1822 „ » » 0.5385 » CO_2 и 0.2098 » H_2O

	Найдено		Вычислено для $C_{18}H_{36}O$
%	I	II	
C	80.43	80.60	80.60
H	13.31	12.93	13.43
O	06.26	6.47	5.97

При определении молекулярного веса пинаколина криоскопическим путем 0.1069 г вещества, растворенного в 10.166 г бензола, дали понижение на 0.215°.

	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{36}O$
Молекулярный вес	251	268

Пинаколин обесцвечивал раствор перманганата только при стоянии через несколько дней. Он представляет собою бесцветную жидкость, легкого камфарного запаха, растворимую в эфире и абсолютном спирте, не застывающую даже в охладительной смеси при —20°.

Его удельный вес $d^{15°}_{4°} = 0.8838$; $d^{25°}_{4°} = 0.8804$.
Рефракция: угол вращения для C —43°28′

		Найдена	Вычислена
$n = 1.46343$;	MR	83.58	84.93.

Восстановление 1,1,1 метил 3,3,3 тритретичнобутилацетона

[2,2,5,5 тетраметил 4,4, дитретичнобутилгексанол(3)].

Взято вещества 3.0 г, растворено в 17 см³ абсолютного спирта, колба соединена с обратным холодильником и через форштосс постепенно введено 3 г металлического натрия.

Под конец, для растворения натрия, было добавлено еще 9 см³ абсолютного спирта.

После этого продукты разлагаются водой, всплывшее масло экстрагируется эфиром, сушится и перегоняется.

В результате было получено 2.5 г бесцветного масла, с более резким камфарным запахом, растворимого в спирте и эфире, перегнавшегося при 122—124° и 12 мм. Его удельный вес $d^{15°}_{4°} = 0.8847$.

Оно также не застывает в охладительной смеси.

Анализы этого продукта дали следующие результаты: 0.1493 г вещества дали 0.4318 г CO_2 и 0.1776 г H_2O.

%	Найдено	Высчитано для $C_{18}H_{38}O$
C	78.88	80.0
H	13.31	14.07

Этот спирт не дает с металлическим натрием (без растворителя) никакой реакции, в то время как первоначальный пинаколин окрашивается при стоянии сначала в красивый фиолетовый, а затем в ярко-красный и наконец (при стоянии около 20 дней) в желтый цвет.

Как кетон, так и его спирт дают с бромной водой моментально одно и тоже кристаллическое соединение, желтого цвета.

Реакция 1,1,1 метил 3,3,3 тритретичнобутилацетона с бромом

К 0.5 г вещества, суспензированного в 10 см³ воды и охлаждаемого льдом, приливалось постепенно из бюретки 15 см³ раствора брома (1.0 г брома в 50 см³ воды). Во время реакции колба все время встряхивалась. Выделившийся желтый порошок сейчас же отсасывался на воронке Бюхнера, отжимался между фильтровальной бумагой прямо на насосе и сушился 2 дня в темном вакуум-эксикаторе. Выход 0.56 г. Полученный бромид плавится при 74—75° с разрушением в бурую жидкость. Запаха никакого не имеет; умеренно растворяется в спирте, эфире и петролейном эфире. Определение брома производилось следующим образом: 0.1320 г вещества растворялось в коническом стаканчике, в разбавленном аммиаке. После этого раствор кипятился 1 час, был подкислен азотной кислотой, профильтрован и бром осажден раствором азотнокислого серебра (0.65 г $AgNO_3$ в 5 см³ воды). Выпавший осадок бромистого серебра был прокипячен еще 20 мин. и профильтрован через тигель Гуча, затем высушен в термостате при 130—150° до постоянного веса. Получено AgBr — 0.1187 г.

%	Найдено	Вычислено для $C_{18}H_{36}OBr_2$
Br	38.26	37.36

Реакция металлкетила с угольной кислотой

Эта реакция осуществлялась следующим образом:

В колбу с оттянутым капилляром помещалось 30 см³ абсолютного эфира и 5 г металлического натрия, по возможности в тонких лентах. Током углекислого газа, высушенного предварительно хлористым кальцием, концентрированной серной кислотой и фосфорным ангидридом, вытеснялся из колбы воздух и, не прерывая тока, в нее вводилось 10 г гексаметилацетона, растворенного в 10 см³ эфира.

Окраски при этом не появляется совершенно, и только на поверхности Na можно заметить оранжевые пятна металлкетила.

Вскоре начинает выделяться белоснежный кристаллический осадок, который, облекая поверхность натрия, затрудняет взаимодействие его с кетоном, почему приходится колбу время от времени встряхивать.

По мере испарения эфира его приливают вновь.

Реакция длилась трое суток, после чего выделившиеся кристаллы были отделены от натрия при помощи эфира и разложены водой.

Водный щелочный слой был подкислен разбавленной серной кислотой, выделившаяся кислота извлечена эфиром и высушена хлористым кальцием. После отгонки эфира получают совершенно густую, с своеобразным кислым запахом жидкость, которая не застывает даже в охладительной смеси,

Выход 2 г.

Остаток неизменного гексаметилацетона 7 г.

Сожжение кислоты дало следующие цифры.

Навеска 0.1769 г дала 0.4080 г CO_2 и 0.1691 г H_2O.

%	Найдено	Вычислено для $C_{10}H_{20}O_2$
C	62.90	63.83
H	10.61	10.64
O	26.49	25.53

При определении молекулярного веса 0.1277 г вещества, растворенные в 13.95 г бензола дали понижение на 0.23°.

	Найдено	Вычислено для $C_{10}H_{20}O_2$
Молекулярный вес . . .	204	188

Серебрянная соль ее получалась следующим образом:

Кислота растворяется в аммиаке до нейтральной реакции (на лакмус) и осаждается небольшим избытком концентрированного раствора (20%) азотнокислого серебра.

Выделившийся бесцветный хлопьевидный осадок соли отсасывается, промывается водой, сушится на пористой тарелке и в вакуум-эксикаторе.

Определение процента серебра дало такие цифры:

0.0445 г соли оставили после прокаливания 0.0169 г металлического серебра.

%	Найдено	Вычислено для $C_{10}H_{19}O_2Ag$
Ag	37.97	36.61

II. Действие металлического натрия на пентаметилацетон

Было взято в круглодонной колбочке 9 г кетона (t° кипения 132—134°) и прибавлено к нему 2 г натрия. Реакция начинается тотчас со значительным разогреванием и окрашиванием реакционной массы в желтый цвет. Металлический натрий при этом постепенно растворяется. Уже после

трех часов вся масса сильно загустела. После этого она была нагрета на сплаве Вуда до 100—110° 4—5 часов, натрий диспергирован и по охлаждении получена уже почти бесцветная твердая масса.

Выделение газа совершенно отсутствует.

Наполняют колбочку сухим эфиром, сильно взбалтывают, при этом появляется оранжевая окраска металлкетила, которая через 2—3 дня совершенно исчезает.

Выпавший бесцветный осадок натрового производного освобождается от избыточного натрия и разлагается водой, как описано при гексаметилацетоне.

После высушивания эфирного раствора прокаленной глауберовой солью и отгонки эфира, остаток фракционируется.

При этом было получено:

Смеси кетона и спирте, кипящей 135—144° — 1.9 г
Пентаметилацетенового спирта, кипящего . . . . 145—149° — 2.8 г (по литературн. данным он кипит 145—148°).
Пентаметилацетонпинакона кипящего . . . . 133° при 15 мм — 1 г.

Из фракции 145—149° был получен фенилуретан, который, будучи перекристаллизованным из 60%-го алкоголя показал температуру плавления 80° (по литературным данным 79°).

Определение количества натрия в натровом производном пентаметилацетона, полученного после отгонки эфира и высушивания в вакууме дало следующие результаты:

I. 0.33 г вещества потребовали для нейтрализации 22 см³ $^{N}/_{10}$ H_2SO_4
II. 0.0557 г вещества потребовали для нейтрализации 3.7 см³ $^{N}/_{10}$ H_2SO_4

	Найдено		Высчитано для $C_8H_{16}ONa$
%	I	II	
Na . . .	15.33	15.28	15.23

Пинакон, кипящий около 133°, при 15 мм представлял собою желтоватую густую жидкость камфарного запаха, которая не закристаллизовалась даже при длительном стоянии. Очистить ее до пригодного для анализа состояния, в виду незначительных количеств, не представилось возможным.

Все же, чтобы получить хотя бы ориентировочное представление о ее составе, мы произвели сожжение и определение молекулярного веса.

При этом были получены следующие данные:

0.1549 г вещества дали при сожжении 0.4200 г CO_2 и 0.1670 г H_2O

%	Найдено	Высчитано для $C_{16}H_{34}O_2$
C	73.95	74.42
H	12.68	13.18

При определении молекулярного веса криоскопическим путем 0.0888 г вещества, растворенные в 10.18 г. бензола дали понижение 0.215°.

	Найдено	Вычислено для $C_{16}H_{34}O_2$
Молекулярный вес . . .	208	258

Повидимому, пинакон содержал в себе еще значительные примеси пентаметилацетонового спирта.

III. Действие металлического натрия на пинаколин

Пинаколин для этой реакции должен применяться свободным от примеси ацетона.

Мы применяли Кальбаумовский пинаколин с температурой кипения 104—106°.

В три толстостенные стеклянные трубки было помещено соответственно 90,80 и 80 г пинаколина и введено по 22 г металлического натрия.

Реакция начинается тотчас с выделением пузырьков водорода и при значительном разогревании жидкости.

Спустя 1—1½ часа, когда выделение пузырьков почти прекратилось, а жидкость охладилась, трубки были запаяны и нагреты в электрической печи до температуры 110° на протяжении 16—20 час. Натрий при этом предварительно диспергируется сильным встряхиванием нагретой трубки.

На протяжении реакции трубка время от времени встряхивается для облегчения контакта между натрием и кетоном.

После охлаждения получают совершенно твердую, почти бесцветную массу натрового производного.

При вскрывании трубки из капилляра с силой вырывается водород, поэтому необходимо это делать осторожно.

Извлечение натрового производного из трубки и освобождение его от избыточного натрия производилось с помощью эфира и железной проволоки.

Эфирная суспензия, в начале совершенно бесцветная, на воздухе окрашивается в желтый или оранжевый цвет, а на дне оседает бесцветная твердая масса натр-производного.

Разложение его водой, в расчете получить пинаколин — пинакон производилось различно.

Натр-производное первой трубки разлагалось постепенным введением (по каплям) высчитанного количества воды в эфирную суспензию его, охлаждаемую охладительной смесью (соли и льда), при постоянном помещении на механической мешалке. При этом масса превращается в густую кашу. Через 2 часа вода снова постепенно прибавлялась, пока не было растворено все натр-производное.

Натр-производное второй и третьей трубки разлагалось при помощи выливания за один прием их эфирной суспензии в воду, взятую в избытке (500 и 1000 см^3) и предварительно охлажденную до 0°. Жидкость встряхивается при этом до полного растворения натр-производного.

Водно-щелочный слой всех трех проб вместе, потребовал для нейтрализации 469.3 см^3 $^5/_N H_2SO_4$. Это соответствует 53.97 г натрия.

По теории, на 250 г пинаколина, исходя из мононатрового производного, требуется 57.5 г натрия.

Дальнейшая обработка продуктов велась обычным путем: эфирный слой отделялся от водно-щелочного на делительной воронке, промывался водой, сушился прокаленной глауберовой солью.

После отгонки эфира, сначала отгонялись от продуктов реакции неизменный пинаколин и его спирт на водяной бане в вакууме.

При этом было получено 11 г вещества, кипевшего при обыкновенном давлении при 118—122° и состоявшего почти из чистого пинаколинового спирта. Из него был получен фенилуретан, который после перекристаллизации его из бензола показал температуру плавления 76—77°. (Сам же пинаколин, вероятно, был потерян при отгонке его в вакууме).

Остатки после отгонки пинаколина и пинаколинового спирта, не перегоняющиеся на кипящей водяной бане при 15 мм, ни в одном из опытов не выделили кристаллов пинакона — ни при стоянии, ни при охлаждении в охладительной смеси. После этого они были объединены и подвергнуты трехкратной фракционировке с дефлегматором в вакууме, на сплаве Вуда.

В результате были получены следующие фракции:

I	фракция	90— 91°	при	15	мм	48	г
II	»	91— 93	»	15	»	24	»
III	»	93— 95	»	15	»	17	»
IV	»	95— 97	»	15	»	33	»
V	»	97— 99	»	15	»	17	»
VI	»	99—105	»	15	»	13	»
VII	»	105—107	»	15	»	7	»

Всего 160 г или 64% от взятого пинаколина.

Остаток густой жидкости желтого цвета 20 г, перегоняющийся в пределах 120—135° при 15 мм, в дальнейшем не анализировался.

Сожжение полученных фракций дало следующие результаты:

I	фракция	0.1327 г	вещества	дали	0.3793 г CO_2	и	0.1609 H_2O
II	»	0.1953 »	»	»	0.5625 » CO_2	»	0.2257 H_2O
III	»	0.2390 »	»	»	0.6843 » CO_2	»	0.2829 H_2O
V	»	0.1926 »	»	»	0.5494 » CO_2	»	0.2231 H_2O
VI	»	0.1727 »	»	»	0.4956 » CO_2	»	0.1987 H_2O
VII	»	0.2242 »	»	»	0.6421 » CO_2	»	0.2607 H_2O

%	Найдено:							Вычислено для
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$C_{12}H_{24}O$
C	77.96	78.55	78.09	—	77.79	78.26	78.11	78.26
H	13.56	12.93	13.24	—	12.96	12.88	13.01	13.04

Определение молекулярного веса было произведено три раза.

1. Смеси вещества до их разгонки.
2. Фракции 90—91° при 15 мм.
3. Фракции 105—107° при 15 мм.

При этом были получены такие данные:

I. 0.2535 г	растворенные	в 11.7 г	бензола	дали	понижение	на	0.585°
II. 0.1662 «	«	« 11.31 «	«	«	«	«	0.405
III. 0.1315 «	«	« 11.31 «	«	«	«	«	0.305

	Найден			Вычислен для
	I	II	III	$C_{12}H_{24}O$.
Молекулярный вес . . .	190	186	195	184

Для определения строения полученных продуктов мы избрали метод окисления водным раствором перманганата.

Окисление 2,3 дитретичнобутилбутен(1)ол(3)а

$$\begin{array}{l} CH_2 = C \text{ —— } COH - CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\quad\;\; C \qquad\;\; C \\ \quad (CH_3)_3 \;\; (CH_3)_3 \end{array}$$

Для этого окисления были взяты две последние фракции

(99—105° и 105—107° при 15 мм) в количестве 19 г.

Вещество помещено вместе со 100 см³ воды в колбу и сильным помешиванием на механической мешалке приведено в состояние эмульсии. После этого из капельной воронки, медленно, приливался 4% раствор пер-

манганата (33 г $KMnO_4$ в 800 см³ воды). Окисление шло довольно быстро. Первая половина раствора перманганата была прилита и совершенно обесцвечена на протяжении суток. Тогда окисление было прервано, нейтральные продукты отогнаны с водяным паром, всплывшее в приемнике масло с сильным запахом пинаколина извлечено эфиром, высушено глауберовой солью и разогнано. В результате получено: 1 г пинаколина, перешедшего при 30—35° и 35—50 мм и 10 г исходного спирта, перешедшего при 93—96° и 12 мм. Последний был окислен снова при тех же самых условиях — прилив вторую половину раствора перманганата. Окисление шло также сутки. Отогнав нейтральные продукты с водяным паром в дестилляте снова было получено желтоватое масло с запахом пинаколина.

Обработав его тем же способом, как и в предыдущем, было получено: пинаколина 0.5 г, исходного вещества 4 г и остаток застывший при охлаждении колбы около 0.5 г, который не удалось очистить и проанализировать и который, возможно, представляет собою промежуточный трехатомный спирт.

Полученный пинаколин был объединен и перегнан при обыкновенном давлении — он перегнался при 106—108°. Обработав его спиртоводным раствором уксуснокислого семикарбазида, был получен семикарбазон, который после перекристаллизации его из горячей воды, плавился при 157—158°.

Щелочная жидкость отфильтровывалась от перекиси марганца, раствор выпаривался на водяной бане приблизительно до объема в 20 см³ и возникшие органические кислоты освобождались подкислением разбавленной серной кислотой. При этом выделился желтый слой кислот, которые извлекались эфиром и сушились хлористым кальцием. После отгонки эфира, кислоты были перегнаны в вакууме, они перешли при 68—71° и 12 мм. Получено 8 г.

При обыкновенном давлении кислоты перегнались начисто между 164—176°. Они не застывали даже в охладительной смеси и сами собой закристаллизовались только через 22 дня (температура кипения триметилуксусной кислоты 164°, температура плавления 35.36; соответственные цифры для триметилпировиноградной кислоты 185° и 90°).

Наличие триметилпировиноградной кислоты было установлено получением очень характерного для нее фенилгидразона.

После прибавления к водному раствору смеси кислот раствора уксуснокислого фенилгидразина тотчас же появляется молочная муть, вскоре переходящая в отделение желтых кристаллов фенилгидразона. Эти кристаллы

были отсосаны на воронке Бюхнера, перекристаллизованы из сухого эфира и несколько раз промыты декантацией петролейным эфиром (температуры кипения 30—50°) в котором они совершенно не растворимы. Очищенный таким путем фенилгидразон показал температуру плавления 157—158° с характерным для него разложением в анилин[1] (по литературным данным он плавится при 157—158°).

Из смеси кислот были получены также дробным осаждением серебряные соли.

Кислоты растворялись в аммиаке до нейтральной реакции и осаждались высчитанным количеством концентрированного раствора азотнокислого серебра; при этом были получены следующие цифры:

1 осаждение	0.0712 г	соли	дали	0.035 г	металл.	серебра
2 »	0 0905 »	»	»	0.046 »	»	»
3 »	0.0726 »	»	»	0.372 »	»	»

Найдено				Вычислено для:	
%	I	II	III	$C_5H_9O_2Ag$	$C_6H_9O_3Ag$
Ag	49.1	50.8	50.2	51.7	45.57

Таким образом, в результате окисления 19 г вещества было получено:

Пинаколина . . . . 1.5 г
Смеси триметилуксусной и триметилпировиноградной кислот . . . . . . 8 »
Неизмененного вещества . . . . 4 »

Этим доказывается, что высшая фракция представляет собою непредельный спирт — 2,3 дитретичнобутилбутен (1) ол (3), окисление которого проходит согласно схеме, приведенной в теоретической части. Он представляет собою мало подвижную жидкость, летучую с водяным паром, растворимую в спирте, эфире и хлороформе, своеобразного камфарного запаха.

Его температура кипения, как указано выше, около 105—107° при 15 мм. В охладительной смеси (снега и соли) он сильно загустевает, натрий в абсолютном спирте его не восстанавливает. Ненасыщенность спирта обнаруживается в его способности присоединять одну молекулу брома с образованием жидкого бромида.

Его удельный вес $d^{15^\circ}_{4^\circ} = 0.8475$.

Рефракция для C: угол вращения 45°33.

Найдено	Вычислено
$n = 1.45095$; MR 59.082	58.372

[1] Ср. Glücksmann M. X. 773 (1890). Перекристаллизовать фенилгидразон из алкоголя, как указывает Glücksmann нам не удалось, так как он при нагревании сильно осмоляется. Гораздо удобнее оказался способ перекристаллизации, примененный нами.

При попытке получить бензоильное производное 2,3 дитретичнобутилбутен(1)ол(3)а, хлористый бензоил превращается в бензойную кислоту, что объясняется дегидратацией непредельного спирта.

Дегидратация 2,3 дитретичнобутилбутен (1)ол(3)а

(2,3 дитретичнобутилбутадиен $CH_2 = C - C = CH_2$)

$$\begin{array}{cc} CH_2 = \underset{\underset{\displaystyle (CH_3)_3}{\displaystyle C}}{\overset{|}{C}} & - \quad \underset{\underset{\displaystyle (CH_3)_3}{\displaystyle C}}{\overset{|}{C}} = CH_2 \end{array}$$

Как уже было отмечено выше, спирт начинает отщеплять воду уже при простом нагревании его приблизительно начиная с 170°. Особенно легко происходит обезвоживание при нагревании спирта с безводной щавелевой кислотой. Для дегидратации были взяты средние фракции 93—97° при 15 мм — в количестве 46 г и безводной щавелевой кислоты 10 г.

Смесь помещена в колбу Вюрца и постепенно нагревалась на сплаве Вуда.

Уже при температуре бани 120—125° она закипела с выделением значительных количеств воды. При 90—100° отогналась вода, а затем температура поднялась до 170° и при 204° вещество отогналось нацело.

Собранный дестиллят был промыт раствором двууглекислой соды и водою, высушен и подвергнут дальнейшей фракционировке с дефлегматором. В результате было выделено 11 г углеводорода состава $C_{12}H_{22}$ с температурой кипения 168—170° и 12 г кетона состава $C_{12}H_{24}O$ с температурой кипения 200—209°. Остальное вещество (20 г) осталось в промежуточных фракциях. Полученный кетон как по составу, так и по своим физическим константам и химическому поведению, оказался совершенно идентичным с низшей фракцией 90—91° при 15 мм.

Его сожжение дало следующие результаты:

I. 0.1997 г вещества дали при сожжении 0.5741 г CO_2 и 0.2358 H_2O
II. 0.1422 » » » » » 0.4068 » CO_2 и 0.1657 H_2O

Найдено			Вычислено для $C_{12}H_{24}O$
%	I	II	
C	78.40	78.02	78.26
H	13.21	13.04	13.04

Полученный углеводород представляет собою очень подвижную и довольно летучую жидкость, легкого своеобразного запаха, растворимую в спирте, эфире и хлороформе. Его температура кипения лежит, как уже отмечено, при 168—170° при обыкновенном давлении и 63—64° при 15 мм.

Удельный вес $d^{15°}_{4°} = 0.7754$.

Рефракция для C: угол вращения 47°.57′.

Найдено	Вычислено
$n = 1.43648$; MR 56.029	56.352

При сожжении его 0.1037 г вещества дали 0.3287 г CO_2 и 0.1252 г H_2O.

%	Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{22}$
C	86.45	86.75
H	13.51	13.25
	99.96	100.00

При определении молекулярного веса 0.13 г вещества растворенные в 10.54 г бензола, дали понижение на 0.365°.

	Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{22}$
Молекулярный вес	174	166

Ненасыщенная природа углеводорода проявляется в моментальном присоединении им одной молекулы брома.

0.5423 г углеводорода, растворенные в 5 см³ хлороформа, потребовали 0.528 г брома (в хлороформе).

%	Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{22}Br_2$
Br	49.34	49.08

Полученный бромид после испарения хлороформа остается жидким и не кристаллизуется ни при охлаждении его до — 20° ни при длительном стоянии.

Конденсация 2,3 дитретичнобутилбутадиена с малеиновым ангидридом

```
                        CH2
(CH3)3C — C ⁄      ⁀  \ CH — CO
          ||           |        >O
(CH3)3C — C \        ⁄ CH — CO
                 CH2
```

Было взято углеводорода 1.15 г, растворено в 4 г чистого бензола и смешано с 0.8 г малеинового ангидрида (по теории требуется 0.7 г). После смешения реагентов видимой реакции не происходит. Смесь подогревалась на водяной бане до растворения малеинового ангидрида и была перенесена в запаянную трубку, в которой она нагревалась на кипящей водяной бане 3 часа.

После этого она стояла сутки, а затем снова нагревалась 1 час до температуры 100°.

Масса имела при этом слабо желтый цвет, а при вскрытии трубки, цвет ее стал ярко-желтым.

Она была перенесена в коническй стаканчик и оставлена стоять при комнатной температуре. Когда бензол улетучился, вся масса закристаллизовалась в прекрасные, прозрачные кристаллы ромбической формы, величиной от 2—3 мм до 1 см.

После отделения кристаллов от посторонних примесей, они были высушены между фильтровальной бумагой и в вакуум-эксикаторе.

Температура плавления их 128—129°.

При сожжении 0.1294 г вещества дали:

$$0.3449 \text{ г } CO_2 \text{ и } 0.1059 \text{ г } H_2O.$$

	Найдено	Вычислено для $C_{16}H_{24}O_3$
% C	72.69	72.73
H	9.16	9.09

При определении молекулярного веса 0.0982 г вещества, растворенные в 12.29 г бензола, дали понижение на 0.155°.

	Найден	Вычислен для $C_{16}H_{24}O_3$
Молекулярный вес	264	264

2,3 дитретичнобутил-тетрагидрофталевая кислота

```
                  CH2
(CH3)3C — C ⁄          ╲ CH — COOH
          ‖              |
(CH3)3C — C ╲          ⁄ CH — COOH
                  CH2
```

Эта кислота была получена омылением соответствующего ангидрида. 0.5 г вещества нагревалось с 10 см³ 0.5N натронной щелочи до полного растворения.

Растворение происходит очень медленно и требует нагревания на протяжении 5—6 час.

После этого раствор был профильтрован и подкислен разбавленной серной кислотой, а выделившаяся бесцветная масса кислоты извлечена эфиром и высушена хлористым кальцием.

После отгонки эфира в вакууме, остались мелкие белоснежные кристаллы с температурой плавления 183—184°, с разложением в незасты-

вающую при охлаждении жидкость. Они хорошо растворяются в эфире и спирте.

Серебряная соль, осажденная из аммиачного раствора кислоты, при анализе дала следующие результаты:

0.1021 г соли оставили после прокаливания 0.0429 серебра

	Найдено	Вычислено для $C_{16}H_{24}O_4Ag_2$
% Ag	42.50	43.55

Окисление 2,3 дитретичнобутилбутадиена

Хотя строение этого углеводорода и вытекает уже с достаточной надежностью из строения непредельного спирта, а также из способности его конденсироваться с малеиновым ангидридом, чем устанавливается наличие сопряженных двойных связей — он был окислен еще водным раствором перманганата.

Было взято углеводорода 9 г, прилито 200 см³ воды, колба закрыта пробкой с тонким капилляром и при постоянном помешивании по каплям, прилито 1 л 2%-го водного раствора перманганата. Окисление шло очень медленно и закончилось только через 6 дней. Под конец реакции колба нагревалась на водяной бане приблизительно до 60° на протяжении 8 час. При отгонке с водяным паром нейтральных продуктов не оказалось, жидкость была отфильтрована от перекиси марганца и перегнана в вакууме. Дестиллят насыщен поташем и извлечен спиртом и эфиром, но также никаких продуктов не удалось констатировать.

Кристаллический остаток от перегонки щелочной жидкости в вакууме был экстрагирован эфиром, но после отгонки эфира и здесь не было никаких нейтральных продуктов. Тогда он был растворен в небольшом количестве воды и разложен разбавленной серной кислотой. Сначала появились бесцветные кристаллы, превратившиеся затем в маслянистую жидкость желтого цвета.

Кислоты экстрагировались эфиром и сушились хлористым кальцием.

После отгонки эфира остаток был перегнан при обыкновенном давлении — он кипел между 156—170°, дальнейшее нагревание было вследствие осмоления прекращено и пергонка закончена в вакууме.

Получено 4 г кислот оранжевого цвета и темный остаток около 1 г.

Из кислот был получен фенилгидразон триметилпировиноградной кислоты с характерной для него температурой плавления 157—158° и разложением.

При дробном осаждении серебряных солей, тем же путем, как и при непредельном спирте, получены следующие данные:

1 осаждение	— 0.1681 г	соли дали	0 0843 г	металлического	серебра
2 »	— 0.1426 »	» »	0.0725 »	»	»
3 »	— 0.1138 »	» »	0.0581 »	»	»

Найдено				Вычислено для	
%	I	II	III	$C_5H_9O_2Ag$	$C_6H_9O_3Ag$
Ag	50.15	50.84	51.05	51.67	45.57

Остальная часть углеводорода должно быть улетучилась во время длительной реакции окисления.

При окислении углеводорода в ацетоновом растворе также не удалось уловить никаких нейтральных продуктов.

Получены те же кислоты, окисление шло гораздо быстрее.

Окисление кетона $C_{12}H_{24}O$ бромной щелочью

Для этого опыта был взят кетон с температурой кипения 200—209°, полученный при перегонке средних фракций (93—97° при 15 мм) с щавелевой кислотой (см. стр. 1342).

Окисление было произведено с той целью, чтобы решить вопрос, какой из двух возможных формул обладает этот кетон:

$$\text{I}: \quad \begin{matrix} (CH_3)_3C \diagdown \\ H_3C \!\rightarrow\! C\text{—}CO\text{—}C(CH_3)_3 \\ H_3C \diagup \end{matrix} \quad \text{и} \quad \text{II}: \quad \begin{matrix} (CH_3)_3C \diagdown \\ (CH_3)_3C \!\rightarrow\! CO\text{—}CH_3 \\ H_3C \diagup \end{matrix}$$

В случае наличия 1, 1, 1, метилдитретичнобутилацетона (II) должна была бы получиться при окислении дитретичнобутилметилуксусная кислота, полученная в свое время Бутлеровым, окислением триизобутилена.[1]

Взято вещества 11 г и смешано с раствором 33 г натронной щелочи и 43 г брома в 300 см³ воды. Реакция длилась при сильном помешивании и нагревании на водяной бане 2 часа. Нейтральные продукты, большинство которых осело на дно колбы, были извлечены эфиром, высушены хлористым кальцием и разогнаны. Так как во время перегонки, при обыкновенном давлении началось разложение, то они были перегнаны в вакууме, их температура кипения лежала между 80—95° при 12 мм. Получено 10 г.

[1] Ж. II, 197 (1879).

Они обладали слабым сладковатым запахом и представляли собой, вероятно, смесь неизмененного вещества и бромоформа (или тетрабромметана).

Кипячением их с раствором поташа они были освобождены от бромпроизводных и получено, таким путем, 8 г первоначального вещества с температурой кипения 202—209°.

Щелочная жидкость была подкислена смесью серной кислоты и бисульфита.

При этом кристаллов не выпало, а появилась только молочная муть. Жидкость была извлечена эфиром, высушена хлористым кальцием, и после отгонки эфира получено около 1 г полужидкой кислоты красноватого цвета, с кислым, довольно острым запахом. При стоянии ее появились мелкие кристаллы, но в незначительном количестве. В целях очистки она была растворена натронной щелочью, но после подкисления получена вновь в жидком виде и всего около 0.5 г. Осадив серебряную соль из аммиачного раствора были получены следующие цифры:

Навеска 0.2015 г соли оставила после прокаливания 0.0891 г серебра.

%	Найдено	Высчитано для дитретичнобутилметилуксусной кислоты $C_{11}H_{21}O_2A_g$
Ag	44.21	36.86

Резкое повышение процента серебра объясняется примесью низших кислот, в частности уксусной, что чувствовалось уже по ее запаху.

Аналогичные результаты были получены также при окислении бромной щелочью фракции 90—91° при 15 мм идентичной в своих химических и физических свойствах с выше отмеченном кетоном.

Кетонная природа этих веществ легко обнаруживается восстановлением их в соответствующий спирт и обратным окислением спирта в исходный кетон. Реакций карбонильной группы они не дают.

Хотя окисление прошло и не характерно, все же приходится заключить, что в указанных продуктах, пинаколин (II) имеется, но в очень незначительном количестве. В подавляющей же массе они состоят из пинаколина I, т. е. пентаметилтретичнобутилацетона.

Это бесцветная, подвижная жидкость, с умеренным камфарным запахом, легко растворимая в спирте, эфире и хлороформе.

Его температура кипения, как отмечено выше, лежит около 90—91° при 15 мм и 200—202° при обыкновенном давлении.

Удельный вес $d_{4°}^{15°} = 0.8434$.

Рефракция для C: угол вращения 47° 00′.

		Найдено	Вычислено
$n = 1.44222$;	MR	58.377	57.353

Восстановление пентаметилтретичнобутилацетона (I)

[2,2,4 триметил (4) третичнобутилпентанол (3].

Взята фракция 90—91° при 15 мм — 24 г, растворена в 120 см³ абсолютного спирта, колба соединена с обратным холодильником и через форштосс постепенно введено 24 г натрия.

Обработав продукты реакции обычным образом было получено 20 г спирта с константной температурой кипения 99° при 15 мм. Он представляет собой довольно густую, бесцветную жидкость с более резким камфарным запахом, легко растворим в спирте, эфире и хлороформе. При охлаждении снегом с солью, он застывает в бесцветные кристаллы, которые вновь расплавляются при обыкновенной температуре.

Его удельный вес $d^{15°}_{4°} = 0.8481$.

Сожжение спирта дало следующие результаты:

I. Навеска 0.1863 г дала 0.5305 г CO_2 и 0.2338 г H_2O.
II. » 0.1430 » » 0.4068 » CO_2 и 0.1812 » H_2O.

	Найдено		Вычислено для $C_{12}H_{26}O$
0/0	I	II	
C	77.66	77.58	77.42
H	14.04	14.17	13.98

Для кисления этого спирта обратно в кетон было взято 5 г вещества и к нему прилита окислительная смесь из 3 г хромового ангидрида, 3 г крепкой серной кислоты и 25 см³ воды.

Смесь все время встряхивалась, через несколько минут ее окраска изменилась и наступило заметное разогревание (приблизительно до 60°). Когда масса совершенно охладилась, колба была соединена с обратным холодильником и нагревалась на водяной бане 30 мин.

Раствор имел ярко-зеленый цвет и окисление было закончено.

После отопки продуктов окисления с водяным паром было получено 3.5 г кетона с температурой кипения 88—91° при 13 мм.

Сожжение его дало следующие цифры:

Из навески 0.0691 г получено 0.1975 г CO_2 и 0.0793 г H_2O.

0/0	Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{24}O$
C	77.95	78.26
H	12.84	13.04

Получение бензоильного производного 2,2,4 триметил (4) третичнобутилпентанол(3)а

$$\begin{matrix} (CH_3)_3C \diagdown \\ H_3C - C - CHOCOC_6H_5 - C(CH_3)_3 \\ H_3C \diagup \end{matrix}$$

Спирт в количестве 3 г был смешан с 2,3 г хлористого бензоила, колбочка закрыта пробкой с оттянутым капилляром и нагревалась до 70—90° на протяжении 10 часов. Выделившиеся после охлаждения мелкие игольчатые кристаллы были растворены в эфире, промыты холодным раствором двууглекислой соды и высушены хлористым кальцием. После испарения эфира, при комнатной температуре, масса была оставлена на ночь в холодном месте, при этом выделились прекрасные прозрачные кристаллы квадратной формы, которые были отсосаны на Бюхнеровской воронке под насосом и там же отжаты между фильтровальной бумагой. Их температура плавления оказалась 48—49°. Перекристаллизованные еще раз из сухого эфира они показали ту же температуру плавления.

При сжигании 0.1374 г вещества дали 0.3969 г CO_2 и 0.1296 г H_2O.

%	Найдено	Вычислено для $C_{19}H_{30}O_2$
C	78.72	78.62
H	10.55	10.35

Этот спирт, обработанный в тех же условиях молекулярными количествами нафтилизоцианата и уксусного ангидрида дает — нафтилуретан и жидкое ацетильное производное приятного эфирного запаха.

В виду того, что сообщенные результаты о восстановлении фракции 90—91° при 15 мм в спирт и обратном окислении последнего в кетон исключают окисную формулу:

$$\begin{matrix} (CH_3)_3C \diagdown & & O & & \diagup C(CH_3)_3 \\ & C & — & C & \\ H_3C \diagup & & & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

а окисление бромной щелочью показывает, что пинаколин имеющий строение

$$\begin{matrix} (CH_3)_3C \diagdown \\ (CH_3)_3C - C - CO - CH_3 \\ H_3C \diagup \end{matrix}$$

находится, повидимому, в очень незначительном количестве, остается для нее единственно возможная формула:

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_3C\diagdown \\
H_3C - C - CO - C(CH_3)_3 \\
H_3C\diagup
\end{array}
$$

т. е. формула пентаметилтретичнобутилацетона.

Для более надежного суждения о ее строении она была окислена еще водным раствором перманганата.

Окисление фракции 90—91° при 15 мм водным раствором перманганата

Взято вещества 15 г, прилито к нему 100 см³ воды и при постоянном помешивании на механической мешалке, было прилито, по каплям, на холоду, 400 см³ 2.0% раствора перманганата (из расчета одного активного кислорода). Через 8 час. раствор был совершенно обесцвечен. Нейтральные продукты были отогнаны с водяным паром, всплывшее желтоватое масло, с сильным запахом пинаколина, извлечено эфиром, высушено хлористым кальцием и после отгонки эфина разогнано:

При 108—120° перегнался пинаколин 1.5 г.

» 185—203° (гл. масса 198—203°) перегнался неизменный кетон — 12 г. Эти 12 г снова были окислены в тех же самых условиях, прилив к ним снова 400 см³ 2.0% раствора перманганата. Окисление длилось 16 час. Отогнанные с водяным паром нейтральные продукты с запахом пинаколина снова при их перегонке дали:

Пинаколина, перегнавшегося между . . . . 106—120° — 1.5 г.
Неизменного кетона, перегнавшегося между 190—207° — 7 г (гл. масса 200—204°).

Этот кетон был окислен в третий раз в тех же условиях, причем было прилито 120 см³ 4.5% раствора перманганата. Окисление длилось 48 часов и то раствор еще не был полностью обесцвечен. Нейтральные продукты, отогнанные с водяным паром (слышался запах пинаколина) дали при перегонке неизменного кетона с температурой кипения 200—207° — 5 г. Пинаколина при этом не было уловлено. Полученный пинаколин от 1 и 2 окислений был объединен и снова перегнан при обыкновенном давлении, при этом было получено его 2.5 г, кипящего между 105—107°.

Щелочная окислительная жидкость после отфильтрования ее от перекиси марганца была объединена и упарена до небольшого объема. После

подкисления ее серной кислотой выделился маслянистый слой кислот. Они экстрагировались эфиром и сушились хлористым кальцием. Остаток от экстрагирования был перегнан с водяным паром до нейтральной реакции для выделения летучих кислот, но последних не удалось констатировать. После отгонки эфира полученные кислоты перегнались при 163—170°. Получена 4 г. Смесь этих кислот, обработанная водным раствором уксуснокислого фенилгидразина также дала небольшой осадок фенилгидразона триметилпировиноградной кислоты с температурой плавления 156—158°.

При сожжении серебряной соли, получены такие цифры:

0.1070 г вещества дали 0.0562 г серебра

%	Найдено	Вычислено для $C_5H_9O_2Ag$
Ag	52.52	51.67

Таким образом при окислении 15 г кетона было получено:

5 г неизмененного вещества;

$2^1/_2$ г пинаколина;

4 г триметил-уксусной, с примесью триметилпировиноградной кислоты.

Эти результаты позволяют изобразить механизм окисления следующим образом:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C\diagdown \\ H_3C\text{—}C\text{—}COC(CH_3)_3 \\ H_3C\diagup\end{matrix} = (CH_3)_3CCOOH + \begin{matrix}(CH_3)_3C\diagdown \\ H_3C\text{—}COH \\ H_3C\diagup\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_3CCOCH_3$$

Карбинол $(CH_3)_3C—COH(CH_3)_2$ в этих условиях вероятно не устойчив и окисляется дальше с образованием пинаколина и угольной кислоты (а может быть и триметилпировиноградной).

При окислении фракции 90—91° при 15 мм азотною кислотою (уд. веса 1.25), при нагревании на кипящей водяной бане получается только одна триметилуксусная кислота и остаток каких-то нейтральных продуктов, кипящих между 170—220°, которые не исследовались.

Так, в одном опыте из 10 г вещества было получено 3 г триметилуксусной кислоты и 5 г вышеотмеченных нейтральных продуктов.

Итак, при разложении водой натрпроизводного пинаколина, получается смесь: 2,3 дитретичнобутилбутенол (3)а (35—40%), пентаметилтретичнобутилацетона (56—60%) и 1 метил-1,1 дитретичнобутилацетона (5—10%).

Лаборатория органической химии
Химического института
при Ленингр. гос. университете.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

АССИМИЛЯЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ И КАУЧУКООБРАЗОВАНИЕ У ДИКОРАСТУЩЕГО ТАУ-САГЫЗА

В. НОВИКОВА, А. ГРЕЧУШНИКОВА, Я. БАРМЕНКОВА, и А. НОСОВА

(*Представлено академиком* А. А. Рихтером)

Настоящая работа имела своей задачей исследование ассимиляционной деятельности дикорастущего тау-сагыза (1) при различном сочетании метеорологических факторов, с одной стороны, а с другой — проследить изменение этого основного процесса в жизни растения и в создании практически учитываемого урожая, в разных фазах развития растения и в условиях изменения хода других физиологических процессов, в той или иной степени определяющих ассимиляционную деятельность растения; из них мы затронули исследованием водный режим листа и динамику устьичного аппарата.

Одновременно и в полной связи с этой основной задачей стояла другая — выяснить, в каком отношении ассимиляции стоит процесс образования каучука, как этот процесс протекает в течение дня, в течение всего вегетационного периода, а, следовательно, и в разные фазы развития растений и при различных сочетаниях метеорологических факторов, а также и в условиях различного водного режима листвы.

Конечной целью постановки этих задач было выяснить условия, наиболее благоприятные максимально высокому ходу ассимиляции, а, следовательно, созданию урожая и, одновременно, образованию каучука.

Ассимиляция учитывалась методом Сакса (2) в видоизменении, описанном одним из пишущих эти строки (3), с тем, однако, отступлением, что здесь площадь листьев в связи с характером их (узкие) учитывалась не через выбивание дисков, а через отпечатание на светочувствительной бумаге. Так как листья тау-сагыза имеют, за исключением форм с особо широкой пластинкой, почти правильную треугольную форму, то площадь всей

поверхности листа находилась через умножение площади одной стороны на 3. Площадь отпечатков учитывалась взвешиванием. Во всех определениях по учету площади употребляемая бумага была одного сорта. Однородность бумаги, применяемой для измерения площадей, была установлена сухим весом нескольких равных кусков ее, площадью в 1 дм, колебавшимся в пределах от 0.0002 г до 0.0004 г. Светочувствительная бумага приготовлялась намачиванием в 10% растворе двухромокислого калия. Затенение листьев, требуемое применявшимся методом учета ассимиляции, производилось накрыванием отдельных кустов колпаками из черной бумаги.

Пробы на содержание в листьях воды брались одновременно с пробами на ассимиляцию и сушились до постоянного веса при 100° Ц.

Отверстость устьичного аппарата определялась по Ллойду (4). Небольшие кусочки листа фиксировались крепким спиртом, и на срезах с нижней стороны этих кусочков под микроскопом учитывалось количество широко, средне и слабо открытых и закрытых устьиц. Для выражения общей значности отверстости устьиц площадь устьичного отверстия в каждой группе (широко, средне и слабо открытых) измерялась планиметром, по зарисованному с помощью рисовальной камеры препарату. Отношение площадей отверстия было найдено такое: широко — 4, средне — 2 слабо — 1. Поэтому общую значность отверстия получали из суммы широко открытых устьиц + $\frac{1}{2}$ средне открытых + $\frac{1}{4}$ слабо открытых.

Определение каучука и смол производилось по методу, описанному американскими авторами Холлом и Гудспидом (5). Свежие листья тут же после сбора убивались сухим жаром (100° в течение 15 мин.), затем окончательно высушивались при 50 — 60° и размалывались в тонкий порошок. Тонко размолотое вещество помещалось в патроны из фильтровальной бумаги, доводилось при 60° до постоянного веса и в аппарате Сокслета экстрагировалось ацетоном до полного извлечения смол. После этого патроны с растительным веществом вновь высушивались до постоянного веса при 50—60° и экстрагировались в аппарате Сокслета хлороформом. Хлороформенный экстракт, учитываемый по разности в абсолютно сухом весе до экстракции и после экстракции, принимался за каучук, соответственно ацетоновый экстракт—за смолы. Пробы для определения каучука брались одновременно с пробами на ассимиляцию и на влажность.

Исследования были проведены летом 1932 г. на зарослях дикорастущего тау-сагыза в восточной части гор Кара-Тау на высоте 1600 м. Во всех ниже приведенных опытах материал всегда брался с одного склона и по возможности с растений одной разновидности.

ОПЫТ № 1

Первые наблюдения в разрешение поставленных задач были проведены 19 мая. Ассимиляционная деятельность в этот день определялась только с 11 час. Другие же процессы — содержание воды, динамика устьичной отверстости, содержание каучука и каучукообразование — с 6 часов. Полученные данные, по ассимиляционному процессу, динамике устьичного аппарата и содержанию в исследованных листьях воды, сведены в табл. 1, где, кроме того, приведены и метеорологические данные, которые получены были нами в непосредственной близости с растениями и поэтому могут быть принимаемы за те метеорологические условия, которые окружали исследованные растения.

Рассматривая ассимиляционные данные в связи с ходом метеорологических факторов, прежде всего необходимо обратить внимание на очень высокий показатель ассимиляции от 11 час. до 13 час. 30 мин. — в 1 час на 1 кв. м листовой поверхности 8.70 г. В это время мы имеем довольно высокую, по сравнению с утренней, температуру воздуха, небольшой дефицит влаги и яркое солнечное освещение. В следующий отрезок времени от 13 час. 30 мин. до 16 час. температура остается почти без изменения, но дефицит влаги резко возрастает, относительная влажность воздуха резко падает, кроме того, начавшееся в 13 час. 30 мин. появление на небе редких облаков к 16 час. привело почти к полному закрытию неба темными облаками, и солнце уже не светило прямыми лучами, как в отрезок от 11 час. до 13 час. 30 мин.

Ассимиляция в этот момент резко снизилась, составляя только 0.45 г против 8.70 г в предыдущий отрезок времени.

В следующий за этим отрезок времени напряженность метеорологических факторов начинает спадать. Уменьшается дефицит влаги, повышается относительная влажность воздуха, температура остается близкой к предыдущей, но ниже ее на 2°, рассеиваются тучи и появляется солнце. Одновременно с этим имеем вновь возрастание ассимиляционного процесса.

Содержание в листьях воды довольно плавно падает к 16 час., после чего снова начинается возрастать.

Отток образовавшихся в листе тау-сагыза ассимилятов довольно быстрый и значный, но в общем протекает так же, как и у других растений. В начале он больше, затем, с уменьшением в листе воды, он замедляется и к вечеру, с повышением содержания воды, вновь возрастает (5). Устьичный аппарат, слабо открытый рано утром, в 6 час., постепенно

Часы взятия проб	Характер листьев	Сухой вес взятых листьев в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист поверхн. в граммах	Привес сухого вещества на 1 кв. м лист. поверхн. в граммах	Отток ассимилятов на 1 кв. м листовой поверхности в граммах	Ассимиляция на 1 кв. м лист. поверхн. в 1 ч. в граммах	Отверстос…		
								Открыто		
								Широко	Средне	Слабо
6 ч.	Световые . .	—	—	—	—	—	—	0/0	2/4.88	13/3.7…
11 ч.	» . .	0.52	107.9	48.19	—	—	—	0/0	10/21.27	27/57.…
8 ч. 30 м.	» . .	—	—	—	—	—	—	3/6.81	6/13.63	23/52.…
13 ч. 30 м.	» . .	0.56	103.4	54.19	6.00	—	8.704	9/1.48	15/35.72	12/28.…
13 ч. 30 м.	Затенен. в 11 ч.	0.40	123.4	32.43	—	15.76				
16 ч.	Световые . .	0.73	146.6	49.80	4.39		0.452	17/38.63	13/29.54	11/25.…
16 ч.	Затененные в 13 ч. 30 м.	0.51	131.9	38.67		5.52				
18 ч. 30 м.	Световые . .	0.54	126.1	42.83	6.97		2.46	2/4.0	11/22.0	20/40.…
18 ч. 30 м.	Затененные в 16 ч. . . .	0.41	117.2	35.82		13.98				

* В цифрах, приведенных в виде дробей, число, стоящее в знаменателе, обозначает процент…

Таблица 1

тьиц *		% содержание		Метеорологические условия				Скорость ветра в 1 сек. (в метрах)	Облачность
				Показание Асмана					
Закрыто устьиц	Общая знач. отверстости	Воды	Сухого вещества	Сух. терм.	Влажн. терм.	Относит. влажность	Дефицит. влаги		
26/33.42	10.37	81.89	18.11	9.0°	8.5°	95	0.51	1.3	Солнце, ясное небо, в ущельях туман
10/21.27	25.0	79.34	20.66	18.5	12.5	73	2.6	2.4	Солнце, на небе редкие белые облака
12/27.27	26.69	80.64	19.36	11.5	10.0	82	1.88	1.6	Солнце, ясное небо
6/14.29	46.43	78.97	21.03	18.5	12.5	73	3.38	1.3	Солнце, облачность начинает возрастать
3/6.82	59.61	77.71	22.29	18.0	12.5	49	7.88	3.6	Солнца нет, на небе тучи
16/33.99	25.0	79.75	20.25	16	13.5	74	3.53	4.4	Солнце, редкие тучи

тношение показанного в числителе количества устьиц к общему их числу.

к 16 час. достигает значительной отверстости. На возрастание отверстости устьичного аппарата совершенно не повлияло резкое возрастание напряженности атмосферных факторов. Очевидно, вызванная этим обстоятельством сильная транспирация листьев не регулировалась движением устьиц, как это наблюдается у слабо устойчивых к засухе растений (6).

Фаза развития растений 19 мая может быть определена, как фаза бурного вегетативного развития тау-сагыза, хотя в отдельных случаях тау-сагыз уже и образовывал бутоны. Поэтому мы можем сказать, что до бутонизации в условиях произрастания тау-сагыза на зарослях гор Кара-тау основной жизненный процесс растения — ассимиляции — резко падает с уменьшением солнечного света (покрытие неба темными тучами), возрастанием дефицита влаги и уменьшением относительной влажности воздуха. С уменьшением облачности, дефицита влаги и повышением относительной влажности ассимиляция повышается.

При рассматривании цифр содержания в листьях каучука (табл. 2) прежде всего обращает на себя внимание меньшее содержание его в листьях бывших в тот или иной отрезок времени затененными, т. е. неассимилировавших. Эту картину мы имеем на протяжении всего дня. Всегда, когда листья были затенены, в них было меньше каучука, чем в листьях исходных. Так, в 6 час. утра каучука в освещенных листьях было 1.85%, в 8 час. 30 мин. в этих же листьях было 2.0%. В листьях же, затененных с 6 час. до 8 час. 30 мин. каучука оказалось только 0.98%. В следующие промежутки времени картина аналогична. Итак, при затенении листа содержание каучука падает. Это прежде всего указывает на то, что образующийся в листьях каучук быстро оттекает в стеблевые и корневые части растения и что он образуется в результате ассимиляционной деятельности растения. В самом деле, если приведенный в табл. 2 ход содержания в листьях каучука наложим на ход ассимиляции в это же время (табл. 1), то увидим, что часы наибольшего содержания каучука падают на часы энергичного хода ассимиляции.

Быстрый отток каучука, образовавшегося в листьях, в стеблевые и корневые части растения, позволяет через сопоставление процентного содержания его в листьях освещенных и листьях, бывших определенный промежуток времени затененными, учесть каучукообразование. Само собой разумеется, этот учет далеко не полный и несколько преуменьшенный, но все же и этот несложный прием дает возможность судить, при каких условиях каучука образуется больше или меньше, с большей достоверностью, чем процентное содержание его в тот или иной момент. Необходимо огово-

риться, что этим приемом мы учитываем образование каучука только листом. Каучук же, образующийся в корне и стебле из оттекших туда ассимилятов, не учитывается. Возникает вопрос, одинаково ли активны внутренние агенты, определяющие образование каучука в разных органах растения. Конечно, они могут быть неодинаковы, но мы не имеем основания полагать, что их отношение будет резко изменяться в одном и том же растении в связи с изменением условий роста, исключая отсюда условия паразитической инфекции. Поэтому, определяя образование каучука в листьях, можем судить об относительной способности образования каучука растением вообще.

Таблица 2

	Часы взятия проб										
	6 ч.	8 ч. 30 м.		11 ч.		13 ч. 30 м.		16 ч.		18 ч. 30 м.	
	Характер листьев										
	Световые	Световые	Затен. в 6 ч.	Световые	Затен. в 8 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 11 ч.	Световые	Затен. в 13 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 16 ч.
Смолы в % на сух. вещ.	11.24	10.72	10.13	13.58	10.15	11.41	9.31	11.22	8.20	12.45	9.1
Каучук в % на сух. вещ.	1.85	2.01	0.98	1.54	0.82	1.38	0.72	0.83	0.23	1.37	0.7

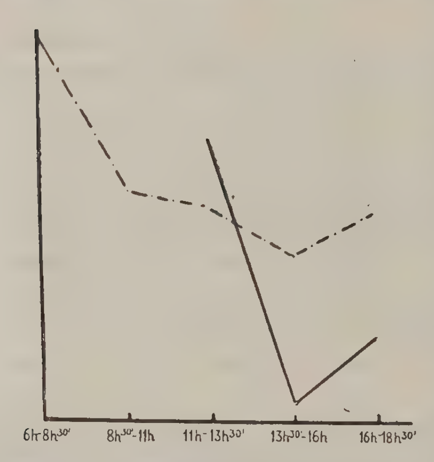
	От 6 ч. до 8 ч. 30 м.	От 8 ч. 30 м. до 11 ч.	От 11 ч. до 13 ч. 30 м.	От 13 ч. 30 м. до 16 ч.	От 16 ч. до 8 ч. 30 м.	Всего от 6 ч. до 18 ч. 30 м.
Образование каучука в граммах на 100 г сух. вещ. . .	1.03	0.72	0.66	0.60	0.67	3.68

В табл. 2 сведены величины образования каучука 19 V как за отдельные отрезки времени, так и за весь учетный период. Расчет образования каучука производился на 100 г сухого вещества. При сопоставлении образования каучука и ассимиляции как на протяжении всего дня, так и в отдельные отрезки дня (фиг. 1), с отчетливостью выступает несомненная связь образования каучука с ассимиляцией. Но прямой связи каучукообразования с ассимиляцией не наблюдается. На образование каучука так же, как и на ассимиляции, сказывается влияние метеорологических факторов.

Повышение дефицита влаги, уменьшение относительной влажности воздуха и понижение солнечной инсоляции снижают образование каучука (см. каучукообразование от 13 час. 30 мин. до 16 час.). 19 V с 6 час. до 18 час.

30 мин. образовалось на 100 г сухого вещества листьев 3.68 г каучука; 100 г сухого вещества получается, примерно из 2000 листьев. Такое количество листьев имеется на среднем по размерам кусте тау-сагыза, растущего на зарослях гор Кара-Тау. Если принять, что этот куст будет каждый день образовывать не 3.68 г каучука, а хотя бы 1—2 г, то за 3 месяца вегетации он накопит от 90 до 180 г каучука.

За несколько лет эта цифра возрастает до килограмма, кроме того эта цифра, конечно, должна быть еще увеличена, так как несомненно каучук у тау-сагыза может образоваться и помимо листа — в корне и стебле, так же, как это имеет место по Бобылеву (7) у гевеи и других каучуконосных растений. При анализах же мы не находим таких количеств каучука на один куст. Отсюда мы можем заключить, что каучук в большом количестве потребляется растениями как энергетический материал. Давнишние опыты Февра (8) показали, что латекс — сок в млечных сосудах и клеток паренхимы (9), содержащей в диспергированном состоянии каучук, — беднее своими составными частями в условиях голодания растения. Это нашло подтверждение у де Фриза (10) и Бернара (11), который нашел, что в атмосфере, лишенной CO_2, крахмал в млечном соке *Euphorbia thymifolia* растворяется. Отсюда он полагает, что то же может происходить с другой частью латекса. Ллойд, (9), на основании опытов Февра (8), также считает, что латекс является энергетическим фондом. Спенс (12) нашел, что у молодого растения *Ficus elastica*, выросшего в атмосфере и почве, лишенных углекислоты, млечный сок постепенно обедняется и через несколько недель превращается в чистую воду. В самое последнее время Киселев (13), работавший с хондриллой (*Chondrilla ambigua*), нашел, что при голодании (исключением света) количество млечного сока и каучука в нем уменьшается. Исключение возможности при этом оттока латекса в подземную часть растения кольцеванием говорит за то, что уменьшение латекса и каучука в нем могло произойти только за счет потребления его как энергетического материала.



Фиг. 1. Ход ассимиляции (сплошная линия) и каучукообразования (прерывистая линия) 19 V.

Итак, к настоящему времени мы имеем много данных, чтобы считать каучук не продуктом отброса, а веществом, способным принимать участие в обмене веществ. Поэтому, взгляд Пфеффера (14) на каучук, как на вещество, не способное к дальнейшему участию в обмене веществ, сейчас не имеет под собой никакого основания. Тем не менее и в настоящее время в заграничной литературе часто еще можно встретить пфефферские взгляды на каучук (15).

Необходимо отметить, однако, что каучук, очевидно, используется только в то время, когда он находится в состоянии коллоидной суспензии. Каучук же, коагулированный в сгустки и тяжи, трудно представить легко входящим с энзиматическую реакцию распада. Случаи стойкости коагулированного каучука мы неоднократно наблюдали на диких зарослях тау-сагыза, где имелись кусты совершенно сгнившие, но тяжи каучука сохранились.

ОПЫТ № 2

21 V. Этот день (табл. 3) в отличие от 19 V температура воздуха не поднималась выше 14.5° Ц, до второй половины дня относительная влажность воздуха была очень низкой — в 13 час. 30 мин. — 46%, сравнительно высокий дефицит влаги, почти весь день сильный ветер. Солнечния радиация все время резко менялась: в 6 час. небо было почти чистым от облаков, а к 8 час. 30 мин. оно в большей части уже было покрыто облаками, к 11 час. снова имеется совершенно чистое небо, затем снова возрастание облачности, которая к 16 час. 30 мин. покрывала темными тучами почти все небо, к 18 час. 30 мин. облачность опять рассеялась. Эта резкая перемена погоды в течение дня и ее общее отличие от погоды 19 V, определили иной, чем 19 V ход физиологических процессов (табл. 3). Ассимиляция здесь значительно ниже, даже в часы яркого солнечного сияния. Например, от 8 час. 30 мин. до 11 час. солнце сияло довольно ярко, ассимиляция выражалась только в 3.856 г в 1 час, на 1 кв. м листовой поверхности. 19 V при таком же, примерно, солнечном сиянии она в 1 час равнялась 8.704 г на кв. м листовой поверхности. Это снижение, прежде всего определялось пониженной температурой (14.5°—21 V, против 18.5°—19 V). Очень отчетливо выражено падение ассимиляции в часы, когда солнце закрывалось тучами, и возрастание ее с рассеиванием туч. Так же отчетливо сказывается и влияние температуры. С 6 час. до 8 ч. 30 мин. температура воздуха была 9°—11°. С 8 час. 30 мин. до 11 час. она поднялась до 14.5°, вместе с этим заметно возрастает и ассимиляция.

Часы взятия проб	Характер листьев	Сухой вес взятых листьев в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист. поверхн. в граммах	Привес сухого вещества на 1 кв. м лист. поверхн. в граммах	Отток ассимилятов на 1 кв. м листовой поверхности в граммах	Ассимиляция на 1 кв. м лист. поверхн. в 1 ч. в граммах	Отверстость: Открыто: Широко	Среднее	Слабо
6 ч.	Световые . .	0.46	107.69	42.71				0/0	2/5.4	9/24.3
8 ч. 30 м.	» . .	0.54	127.44	42.38	—0.33			0/0	3/6.8	9/20.4
							2.468			
8 ч. 30 м.	Затененные в 6 ч.	0.45	124.32	36.21		6.50				
11 ч.	Световые . .	0.61	120.38	50.98	8.60			2/4.6	3/6.9	18/41.8
							3.856			
11 ч.	Затененные в 8 ч. 30 м. .	0.50	120.00	41.67		1.04				
13 ч. 30 м.	Световые . .	0.55	101.42	54.25	4.73			13/34.0	15/40.5	7/18.9
							2.760			
13 ч. 30 м.	Затененные в 11 ч. . .	0.53	108.66	48.78		2.20				
16 ч.	Световые . .	0.60	112.68	53.26	—0.99			2/2.65	22/51.16	17/38.63
							1.548			
16 ч.	Затененные в 13 ч. 30 м. .	0.55	111.42	49.39		4.86				
18 ч. 30 м.	Световые . .	0.53	116.58	45.44	—7.88			1/2.17	16/34.77	9/19.56
							4.068			
18 ч. 30 м.	Затененные в 16 ч. . . .	0.62	115.77	35.27		17.99				

* В цифрах, приведенных в виде дробей, число, стоящее в знаменателе, обозначает процентное

Таблица 3

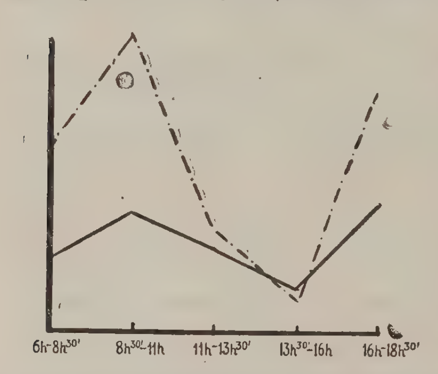
…тьиц *		% содержание		Метеорологические условия				Скорость ветра в 1 сек. (в метрах)	Облачность
				Показание Асмана					
Закрыто устьиц	Общая знач. отверстости	Воды	Сухого вещества	Сух. терм.	Влажн. терм.	Относит. влажность	Дефицит. влаги		
26 / 70.2	8.77	79.61	20.39	9.0	5.5	54	3.20	0.9	Солнце, на небе белые редкие облака
29 / 55.9	8.5	80.53	19.47	11.0	8.0	63	3.64	1.3	Солнце за облаками
17 / 39.5	18.5	77.10	22.90	14.5	10.0	53	5.88	6.7	Солнце, небо ясное
3 / 8.1	58.97	72.75	27.25	10.3	5.9	46	5.10	7.4	Облачно, солнце редко проглядывает
8 / .98	39.89	78.72	21.28	14.5	11.5	68	3.98	5.8	Солнце невидно, появляются тучи
20 / 3.47	24.54	78.72	21.28	14.5	11.0	62	4.68	2.3	Солнце, редкие облака

…ношение показанного в числителе количества устьиц к общему их числу.

В общем за день в связи с резкими сменами метеорологических факторов имеем два резко выраженных максимума ее, падающие на часы наиболее яркого солнечного сияния и наиболее высокой температуры.

Отток имеет тот же характер, что и в опыте № 1. Утром он сильный, затем слабеет и снова возрастает к вечерним часам. Это связано, с одной стороны, с накоплением ассимилятов, и с другой стороны — с содержанием в листе воды.

Содержание воды в листьях, несмотря на резкую напряженность атмосферных факторов (дефицит влаги не был меньше 3.2 мм, достигая к 11 час. — 5.88, а относительная влажность воздуха падала к 13 час. 30 мин. до 46%, при сильном ветре 7.4 м в сек.), к моменту наиболее резкого проявления их в 13 час. 30 мин. снизилось от 6 час. только на 6.86%.



Фиг. 2. Ход. ассимиляции (сплошная линия) и каучукообразования (прерывистая линия) 21 V.

Устьица до 11 час. были слабо открыты: общая значность отверстости их к этому моменту равнялась только 18.5. Это обстоятельство, конечно, способствовало слабой отдаче листом воды в затребованиях со стороны транспирации, но в то же время одного этого фактора регулировки отдачи воды не достаточно, судя по необычайно резкой напряженности атмосферных факторов, и несомненно, что здесь проявлялись и внутренние факторы регулировки этого процесса, в чем не трудно убедиться, сопоставляя ход содержания в листьях воды и отверстости устьичного аппарата с ходом напряженности атмосферных факторов.

Водоснабжение у дикорастущего тау-сагыза в условиях гор Кара-Тау в исследуемый момент (к 21 V), происходит довольно хорошо. Так, с 13 час. 30 мин. до 16 час. при незначительном снижении напряженности атмосферных факторов, содержание в листьях воды становится почти таким же как и в утренние часы дня (6 час.), причем это происходит при значительно широкой отверстости устьиц: общая значность отверстия 58.97 в 13 час. 30 мин. и 39.89 в 16 час.

Содержание каучука, так же, как и в опыте № 1, в затененных листьях всегда меньше, чем в соответствующих световых (табл. 2). Образование каучука в этот день идет слабее, чем 19 V. Максимум образования

Таблица 4

	Часы взятия проб									
	6 ч.	8 ч. 30 м.	11 ч.		13 ч. 30 м.		16 ч.		18 ч. 30 м.	
	Характер листьев									
	Световые	Затен. в 6 ч.	Световые	Затен. в 8 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 11 ч.	Световые	Затен. в 13 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 16 ч.
Смола в % на сух. вещ.	11.54	10.32	10.88	8.72	12.37	11.33	12.65	10.54	8.79	8.58
Каучук в % на сух. вещ.	1.64	1.06	1.72	0.79	1.38	1.04	1.17	1.05	1.47	0.73

	От 6 ч. до 8 ч. 30 м.	От 8 ч. 30 м. до 11 ч.	От 11 ч. до 13 ч. 30 м.	От 13 ч. до 16 ч.	От 16 ч. до 18 ч. 30 м.	Всего от 6 ч. до 18 ч. 30 м.
Образование каучука в граммах на 100 г сух. вещ. . .	0.58	0.93	0.34	0.12	0.74	2.71

каучука происходит от 8 ч. 30 мин. до 11 час., а 19 V от 6 час. до 8 час. 30 мин. Так же и в опыте № 1, максимумы образования каучука совпадают с максимумами ассимиляции (фиг. 2). Падение образования каучука в отрезок 8 час. 30 мин. до 11 час к отрезку от 11 час. до 13 час. 30 мин. с одновременным падением ассимиляции продолжается еще больше к отрезку от 11 час. 30 мин. до 16 час. при соответствующем большом падении ассимиляции. Новый подъем ассимиляции вызывает новый подъем и в образовании каучука. Одним из метеорологических факторов, способствующих повышению образования каучука, является свет. Как в опыте № 1, так и в опыте № 2 в часы, когда солнце закрывалось тучами, образование каучука падало. Наоборот, когда солнце не было закрыто тучами или редко ими закрывалось, имеет место повышение в образовании каучука. Однако, не один только свет сказывается на образовании каучука. Также заметно влияние температуры и содержания в листьях воды. Этими двумя последними факторами еще больше усугубляется падение образования каучука от 11 час. до 13 час. 30 мин., и от 13 час. 30 мин. до 16 час. Если 19 V в отрезок от 13 час. 30 мин. до 6 час., когда температура воздуха была 18.5° и 18.0°, а содержание в листьях воды 78.97%, и 77.71% и солнце было закрыто тучами, образование каучука на 100 г равнялось 0.50 г, то 21 V в это время, когда кроме закрытия солнца облаками тем-

Часы взятия проб	Характер листьев	Количество взятых листьев	Сухой вес взятых листьев в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист. поверхности	Привес сухого вещ. на 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Отток ассимилятов на 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Ассимиляция на 1 кв м лист. поверхности в 1 ч. в граммах	Отверстости		
									Открыто		
									Широко	Средне	Слабо
6 ч. 40 м.	Световые . .	20	0.9992	237.0	42.18				2/21.4	9/64.3	2/14.13
8 ч. 40 м.	» . .	20	0.8999	159.5	56.40	14.22		7.265	10/45.5	10/45.5	2/9.1
8 ч. 40 м.	Затененные в 6 ч. 40 м. .	20	0.7842	191.5			0.29				
10 ч. 40 м.	Световые . .	20	1.1970	256.6	47.42	− 8.98		3.40	5/26.7	6/50.0	1/8.3
10 ч. 40 м.	Затененные в 8 ч. 40 м. .	20	0.8589	242.6	40.62		15.78				
12 ч. 40 м.	Световые . .	20	0.9898	239.8	41.27	− 6.15		1.600	0/0	4/26.7	9/60.0
12 ч. 40 м.	Затененные в 10 ч. 40 м. .	20	1.2448	327.0	38.07		9.35				
14 ч. 40 м.	Световые	20	0.9641	196.4	49.08	7.81		4.350	2/16.66	7/58.33	5/41.66
14 ч. 40 м.	Затененные в 12 ч. 40 м. .	20	1.2438	308.0	40.38		0.89				
16 ч. 40 м.	Световые . .	20	0.8480	192.7	44.00	− 5.08		2.50	3/16.66	8/44.44	6/33.33
16 ч. 40 м.	Затененные в 14 ч. 40 м. .	20	0.9380	240.5	39.00		10.08				
18 ч. 40 м.	Световые . .	20	1.0401	243.7	42.68	− 1.32		0.91	0/0	3/11.76	10/58.82
18 ч. 40 м.	Затененные в 16 ч. 40 м. .	20	1.8405	206.1	40.79		3.21				

* В цифрах, приведенных в виде дробей, число, стоящее в знаменателе, обозначает процентное

Таблица 5

тьиц *		% содержание		Метеорологические условия					Облачность
Закрыто устьиц	Общая значность отверстости	Воды	Сухого вещества	Показания Асмана: Сух. терм.	Показания Асмана: Влажн. терм.	Относит. влажность	Дефицит влаги	Скорость ветра в 1 сек. (в метрах)	
0/0	57.1	75.87	24.13	16.0	10.5	55	6.2	9.0	Солнце, облачность слабая.
0/0	70.5	73.41	26.59	16.0	11.0	58	5.6	7.0	Солнце, облачность увеличивается, 2/3 небо покрыты облаками
0/0	73.8	77.52	20.48	17.8	12.5	58	6.4	7.0	Солнце проглядывает сквозь темные облака. Небо покрыто облаками на 2/3
2/1.3	28.4	75.24	24.76	18.0	12.0	53	7.4	8.0	Солнца нет. Все небо покрыто облаками
0/0	56.25	74.86	25.14	17.5	15.0	79	3.1	7.5	Солнце, небо покрыто облаками на 1/3
1/5.55	47.21	77.05	22.95	17.5	12.5	58	7.5	7.0	Солнце светит сквозь тучи. Все небо покрыто тучами
5/29.41	20.59	77.22	24.78	12.5	12.5	100	0.0	8.0	Солнца нет. Все небо покрыто тучами. Идет дождь.

ношение показанного в числителе количества устьиц к общему их числу.

пература была 10.3° и 14.5° и содержание в листьях воды 72.75% и 78.64%, образование каучука равнялось только 0.12 г.

Отличие погоды 21 V от 19 V в общем выразилось в снижении образования каучука 21 V в 1.37 раз против 19 V. Примерно, во столько же раз пала и ассимиляция (1.42).

ОПЫТ № 3

2 VI. В этот день стадию развития тау-сагыза можно характеризовать как стадию массовой бутонизации. По температуре воздуха этот день был ближе к 19 V, но несколько теплее: 19 V — в 6 час. температура была 9°0, а здесь 16.0° и только в 18 час. 40 мин. она спустилась до 12.5° Ц. Затем на протяжении всего дня имеем большой дефицит влаги и низкую относительную влажность воздуха, кроме того, весь день дует сильный ветер. Солнечное освешение так же, как и 19 V и 21 V, по разным часам менялось. Наличие на протяжения всего дня высокого дефицита влаги и низкой относительной влажности воздуха позволяет определить влияние этих факторов на ход ассимиляции и каучукообразования.

С 6 час. 40 мин. до 8 час. 40 мин. дефицит влаги колебался от 6.2 до 5.6 мм, относительная влажность от 55 до 58%, температура 16°, солнце светило довольно ярко, ассимиляция в этот отрезок времени была очень высокой — 7.265 г в 1 час. на 1 кв. м листовой поверхности. (табл. 5), т. е. она почти равнялась ассимиляции 19 V в отрезок от 11 час. до 13 час. 30 мин., когда дефицит влаги был незначительный (2.4 и 1.3). Следовательно, такой дефицит влаги, как 6.2 заметного влияния на ассимиляционный процесс не оказывает. Следующий отрезок времени этого дня с 8 час. 40 мин. до 10 час. 40 мин. дефицит влаги остается почти тем же, но солнечное освещение несколько уменьшается, так как в 10 час. 40 мин. солнце уже не светило прямыми лучами, а проглядывало сквозь мелкие облака. Вместе с этим замечается падение ассимиляции. Далее, с полным закрытием неба темными облаками, в следующий отрезок времени (от 10 час. 40 мин. до 12 час. 40 мин.) падение ассимиляции продолжается. В следующий отрезок (от 12 час. 00 мин. до 14 час. 40 мин.) облачность рассеивается, вместе с этим снова наблюдаем возрастание ассимиляции. Затем снова падение в связи с падением освещения. К 18 час. 40 мин. все небо покрыто темными тучами и идет дождь, ассимиляция в этот момент (от 16 час. 40 мин. до 18 час. 40 мин.) еще больше падает и составляет только 0.945 г на 1 час. на 1 кв. м листовой поверхности.

Устьичный аппарат с утра (6 час.) довольно значительно открыт несмотря на большой дефицит влаги, низкую относительную влажность воздуха и сильный ветер от 9.0 до 7.0 м в секунду, к 8 час. 40 мин. и к 10 час. 40 мин. продолжает еще больше открываться. Это подтверждает высказанное выше предположение о наличии у тау-сагыза внеустьичных факторов регулировки транспирации. За это же говорит и факт слабого изменения в содержании воды на протяжении всего дня как в этом опыте, так и в предыдущих. К 12 час. 40 мин. устьичная отверстость резко падает с 73.8 до 28.4, затем снова резко возрастает к 14 час. 40 мин., слабо уменьшается к 16 час. 40 мин. и резко уменьшается до 20.59 к 18 час. 40 мин. Резкое уменьшение отверстости устьиц к 12 час. 40 мин. и 18 час. 40 мин. способствовало, как фактор, препятствующий проникновению в лист углекислоты вместе с уменьшением солнечного освещения, резкому падению ассимиляции в эти часы.

Если сравнить ход устьиц с ходом содержания в листьях воды, то опять как и в опыте № 2, можем отметить, что и в этот момент (в стадии бутонизации) водоснабжение дикорастущего тау-сагыза происходит хорошо. По сравнению с предыдущими опытами содержание воды в листьях здесь несколько уменьшилось.

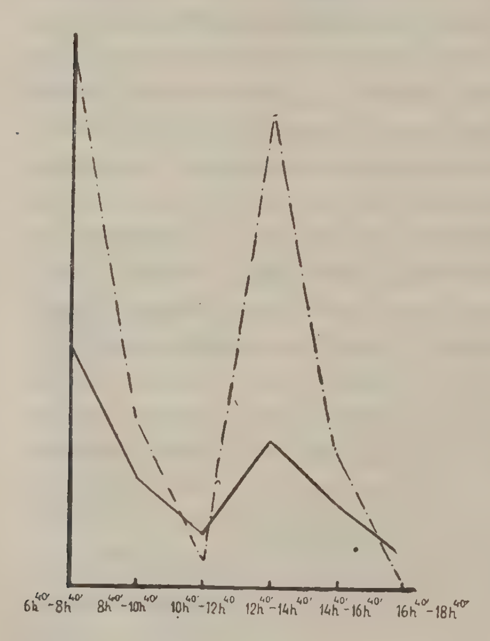
В отношении содержания каучука в листьях, опять, как и в опытах №№ 1 и 2, имеется падение содержания его при затенении листьев (табл. 6).

Таблица 6

	Часы взятия проб												
	6 ч. 40 м.	8 ч. 40 м.		10 ч. 40 м.		12 ч. 40 м.		14 ч. 40 м.		16 ч. 40 м.		18 ч. 40 м.	
	Характер листьев												
	Световые	Световые	Затен. в 6 ч. 40 м.	Световые	Затен. в 8 ч. 40 м.	Световые	Затен. в 10 ч. 40 м.	Световые	Затен. в 12 ч. 40 м.	Свето-в	Затен. в 14 ч. 40 м.	Световые	Затен. в 16 ч. 40м.
Смола в % на сух. вещ.	5.02	6.22	6.33	6.55	5.75	6.06	5.94	7.83	5.70	5.39	5.42	5.74	6.21
Каучук в % на сух. вещ.	0.61	1.97	0.37	0.51	0.00	0.45	0.37	1.68	0.25	1.25	0.83	0.54	0.53

	От 6 ч. 40 м. до 8 ч. 40 м.	От 8 ч. 40 м. до 10 ч. 40 м.	От 10 ч. 40 м. до 12 ч. 40 м	От 12 ч. 40 м до 14 ч. 40 м.	От 14 ч. 40 м. до 16 ч. 40 м.	От 16 ч. 40 м. до 18 ч. 40 м.	Всего от 6 ч. 40 м. до 18 ч. 40 м.
Образован. каучука в граммах на 100 г сух. вещ.	1.60	0.51	0.08	1.43	0.42	0.01	4.05

Образование каучука (фиг. 3) в этот день шло энергичнее, чем в предыдущих опытах. Мы склонны объяснить это более благоприятным сочетанием метеорологических факторов в этот день, чем в опытах №№ 1 и 2. Очевидно, решающим здесь является свет и температура воздуха. Максимумы образования каучука и в этом опыте совпадают с максимумами ассимиляции. Падение ассимиляции в отрезок от 8 час. 40 мин. до 10 час. 40 мин. вызывает соответственное падение и в образовании каучука. Дальнейшее падение ассимиляции от 10 час. 40 мин. до 12 час. 40 мин. вызывает также падение и образования каучука. Взмах ассимиляционной кривой (фиг. 3) в отрезок от 12 час. 40 мин. до 4 час. 40 мин. влечет за собой также сильный взмах и кривой каучукообразования. Падение после этого кривой ассимиляции опять вызывает падение и кривой каучукообразования. Как и в предыдущих опытах, взмахам в образовании каучука соответствует яркое солнечное освещение.



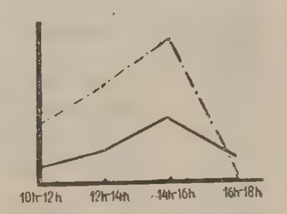
Фиг. 3. Ход ассимиляции (сплошная линия) и образования каучука (прерывистая линия) 2 VI.

2 VI от 6 час. 40 мин. до 18 час. 40 мин. образовалось каучука на 100 г сухих листьев 4.05 г, т. е. больше, чем 21 V, в 1.49 раз. За это же время сухого вещества в процессе ассимиляции на 1 кв. м листовой поверхности образовалось 40.10 г, т. е. больше в 1.92 раза, чем 21 V. Увеличение ассимиляции в 2 раза не повлекло за собой такого же увеличения в каучукообразовании. Это говорит за то, что образование каучука, хотя и связано с ассимиляцией, но связь эта, как уже и отмечалось выше, не прямая.

ОПЫТ № 4

3 VI. По метеорологическим условиям этот день отличался от всех предыдущих. В первой половине дня был сильный туман. До 10 час. он был настолько велик, что не представлялось возможным брать пробы.

Туман оставался до 12 час. С 12 час. до 18 час. все небо было покрыто сплошными облаками, и солнце светило сквозь эти облака. Температура воздуха на протяжении всего дня было очень низкой, от 6.2° до 10.8°. Низкая температура и слабое освещение должны были влиять снижающе на ассимиляцию (см. предыдущие опыты); в действительности так и получилось. Несмотря, на небольшой дефицит влаги на протяжении всего дня ассимиляция была очень низкой (табл. 7), приближаясь к той, которую мы наблюдали в вышеприведенных опытах, только в часы покрытия неба темными тучами. Итак, сделанное на основании опытов №№ 1, 2 и 3 заключение о пониженной температуре и слабом освещении как факторах, уменьшающих ассимиляцию, в этом опыте целиком подтверждается.



Фиг. 4. Ход ассимиляции (сплошная линия) и каучукообразования (прерывистая линия) 3 VI.

Образование каучука здесь идет также, согласно с вышеприведенными опытами, очень слабо. До 10 час. во время густого тумана, вряд ли сколько-нибудь заметно могла итти ассимиляция. Соответственно в это время (10 час.) имеется очень незначительное процентное содержание в листьях каучука (табл. 8). С 10 час. до 12 час., когда растения были еще покрыты туманом, но менее густым, чем в 10 час., содержание каучука слабо увеличивается в соответствии со слабой в это время ассимиляцией. Дальше, после 10 час., когда туман рассеялся, процентное содержание каучука и образование его возрастают. Но низкая температура и слабое освещение в течение всего дня определили слабый в этот день ход образования каучука, в соответствии со слабым ходом ассимиляции (фиг. 4). Максимум образования каучука и здесь совпадает с максимумом ассимиляции.

В предыдущих опытах в листьях затененной пробы всегда содержалось меньше каучука, чем в предшествовавшей световой. В этом же опыте мы имеем в одном случае большее процентное содержание каучука в пробе затененной (в 12 час.), чем в предшествовавшей световой (10 час.) и даже больше, чем в одновременно взятой световой (12 час.). В другом случае (14 час.) содержание каучука затененной пробы меньше, чем в одновременно взятой световой, но больше, чем в предшествующей световой. Эти факты говорят за то, что образование каучука, хотя и связано с ассимиляционным процессом, но идет не как образование первого продукта ассимиляции, а как продукта дальнейшего превращения первичных продуктов ассимиляции — углеводов. Специальные опыты, проведенные зимой

Таблица 7

Часы взятия проб	Характер листьев	Количество взятых листьев	Сухой вес взятых листьев в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Вес сухого вещ. на 1 кв. м листовой поверхности в граммах	Отток ассимилятов на 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Ассимиляция на 1 кв. м лист. поверхности в 1 ч. в граммах	% на содержание		Показание Асмана		Метеорологические условия			Облачность
									Воды	Сухого вещества	Сух. терм.	Влажн. терм.	Относительная влажность	Дефицит влаги	Скорость ветра в 1 сек. (в метрах)	
10 ч.	Световые .	20	0.9924	238.0	41.70				—	—	6.2	6.0	97	0.2	1.7	Солнца не видно, сильный туман, на растениях роса.
12 ч.	» .	20	0.7784	183.7	42.37	0.67		0.555	—	—	8.7	7.0	80	1.5	1.9	Небо сильно подернуто туманом, солнце едва проглядывает, на листьях капли росы.
12 ч.	Затененные в 10 ч. . .	20	0.8620	208.7	41.26		0.44									
14 ч.	Световые .	20	1.0734	269.1	40.85	1.52			77.64	22.36	10.0	8.8	86	2.3	3.0	Все небо покрыто тонкими облаками, солнце светит сквозь них, росы нет.
14 ч.	Затененные в 12 ч. . .	20	0.7873	202.3	38.92		3.45	0.965								
16 ч.	Световые .	20	1.1026	256.7	42.98	2.13			74.80	25.20	10.8	8.6	75	2.4	3.0	»
16 ч.	Затененные в 14 ч. . .	20	0.8602	220.0	39.10		1.75	1.94								
18 ч.	Световые .	20	0.9680	219.5	44.11	1.13			77.13	22.87	10.0	7.8	75	2.3	4.4	»
18 ч.	Затененные в 16 ч. . .	20	1.0362	244.0	42.55		0.43	0.780								

этого года Осиповым (16), вполне это подтвердили. Он помещал приростки *Chondrilla ambigua* на растворы сахаров и дистиллированную воду и по прошествии некоторого времени определял под микроскопом наличие каучука. Оказалось, что на растворе тростникового сахара идет в темноте образование каучука.

Таблица 8

	Часы взятия проб								
	10 ч.	12 ч.		14 ч.		16 ч.		18 ч.	Всего
	Характер листьев								
	Световые	Световые	Затен. в 10 ч.	Световые	Затен. в 12 ч.	Световые	Затен. в 14 ч.	Световые	Затен. в 16 ч.
Смола в % на сух. вещ.	5.65	6.12	4.46	6.16	4.82	6.52	5.01	5.90	5.70
Каучук в % на сух. вещ.	0.27	0.46	0.59	0.76	0.72	0.90	0.45	0.51	0.36

	От 10 ч. до 12 ч.	От 12 ч. до 14 ч.	От 14 ч. до 16 ч.	От 16 ч. до 18 ч.	Всего от 10 ч. до 18 ч.
Образование каучука в граммах на 100 г сух. вещ.	0.19	0.30	0.45	0.1	1.09

Увеличение содержания каучука в затененных листьях указывает еще и на то, что наши учеты образования каучука несколько ниже действительного.

ОПЫТ № 5

4 VI. Стадия развития растений та же, что и 2 VI. В этом опыте до 10 час., так же как и в опыте № 4, был сильный туман, который рассеялся к 12 час. В отличие от опыта № 4, здесь температура воздуха была значительно выше. Соответственно имеем и более высокую ассимиляцию, чем 3 VI (табл. 9), но ниже, чем 2 VI, когда вместе с высокой температурой (18.0°) освещение было тоже значительно ярче. В этом опыте так же, как и в предыдущих, имеем увеличение ассимиляции с увеличением освещения и падение ее с падением освещения.

Образование каучука во время сильного тумана до 10 час., так же как и в предыдущем опыте, не шло, так как в пробе, взятой в 10 час., его содержалось только 0.28%. С рассеиванием тумана и появлением солнца образование каучука резко вспыхивает с 0.28% от 10 час. 30 мин. до 12 час. 30 мин., когда еще было туманно, до 1.79% от 12 час. 30 мин.

Таблица 9

Часы взятия проб	Характер листьев	Количество взятых листьев	Сухой вес взятых листьев в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист. по поверхности в граммах	Вес сухого вещ. на 1 кв. м листовой поверхности в граммах	Отток ассимилятов на 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Ассимиляция на 1 кв. м лист. поверхности в 1 ч. в граммах	Показание Асмана		Метеорологические условия			Облачность
									Сух. терм.	Влажн. терм.	Относительная влажность	Дефицит влаги	Скорость ветра в 1 сек. (в метрах)	
10 ч. 30 м.	Световые .	20	0.7885	202.3	38.97				9.7	9.5	97	0.2	1.9	Сильный туман
12 ч. 30 м.	» .	20	0.9820	238.9	41.10	2.13		1.49	11.5	11.0	96	0.5	2.1	Туман рассеивается
12 ч. 30 м	Затененные в 10 ч. 30 м.	20	0.7721	207.3	38.12		0.85							
14 ч. 30 м.	Световые .	20	0.8828	202.2	46.37	5.27		4.49	15.0	12.7	79	2.8	4.0	Небо покрыто облаками. Солнце изредка светит
14 ч. 30 м.	Затененные в 12 ч. 30 м.	20	0.8002	212.0	37.39		3.71							
16 ч. 30 м.	Затененные в 14 ч. 30 м.	20	0.7347	157.3	42.02		2.55							
16 ч. 30 м.	Световые .	20	0.8793	193.0	45.55	0.98		1.715	15.0	13.5	86	1.9	3.6	Небо покрыто темными облаками. Солнце изредка.
18 ч. 30 м.	Световые .	20	0.9215	241.5	38.17	7.38		0.535	13.0	12.0	90	1.13	3.1	Солнца нет. Все небо покрыто темными тучами
18 ч. 30 м.	Затененные в 16 ч. 30 м.	20	0.9981	269.0	37.10		8.45							

до 14 час. 30 мин., когда туман совершенно рассеялся, и светило солнце (табл. 10). Увеличение содержания каучука в затененных листьях имеется в некоторых пробах, так же как в опыте № 4, и здесь. Особенно большое увеличение в затененных листьях было в пробе, затененной от 12 час. 30 мин. до 14 час. 30 мин.

Таблица 10

	Часы взятия проб								
	10 ч. 30 м.	12 ч. 30 м.		14 ч. 30 м.		16 ч. 30 м.		18 ч. 30 м.	
	Характер листьев								
	Световые	Световые	Затен. в 10 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 12 ч. 30 м.	Световые	Затен. в 14 ч 30 м.	Световые	Затен. в 16 ч. 30 м.
Смола в % на сух. вещ.	9.92	10.02	9.76	12.62	11.53	10.80	11.13	10.81	11.03
Каучук в % на сух. вещ.	0.28	0.56	0.33	2.35	1.25	1.30	0.83	0.60	0.10

	От 10 ч. 30 м. до 12 ч. 30 м.	От 12 ч. 30 м. до 14 ч. 30 м.	От 14 ч. 30 м. до 16 ч. 30 м.	От 16 ч. 30 м. до 18 ч. 30 м.	Всего от 10 ч. 30 м. до 18 ч. 30 м.
Образование каучука в граммах на 100 г сух. вещ.	0.28	1.79	0.47	0.50	3.14

Следовательно, возможность образования каучука из имеющихся углеводов в отсутствии света подтверждается.

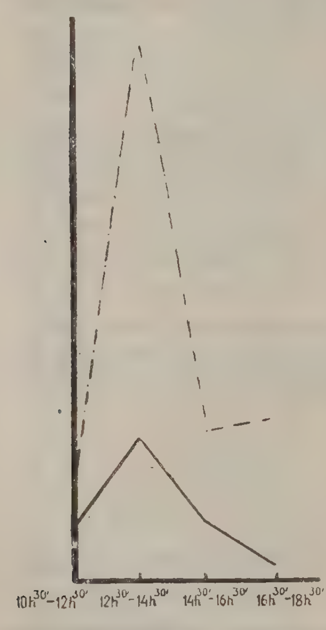
Максимум образования каучука и здесь совпадает с максимумом ассимиляции (фиг. 5; см. стр. 1376).

Эти два последних опыта особенно ярко доказывают значение света и температуры для продуктивной работы тау-сагыза как в отношении ассимиляции, так и образования каучука.

ОПЫТ № 6

14 VI. Стадия массового цветения тау-сагыза. Этот день по сочетанию метеорологических факторов отличался от всех дней, в которые протекали наши предыдущие опыты. Во-первых, здесь была очень высокая температура воздуха 18.0° в 6 час., 28.0° в 12 час. и 28.2° в 14 час., очень высокий дефицит влаги, доходивший в 12 час. до 15.5, и весь день светило яркое солнце, небо совершенно чистое от облаков. Ассимиляция (табл. 11) от 6 час. до 8 час. довольно высокая — 5.35 г в час на 1 кв. м

листовой поверхности, от 8 час. до 10 час. она падает, спускаясь до 2.885 г; от 12 час. до 14 час. снова поднимается до 3.285 и затем медленно падает до конца дня. Падение ассимиляции от 8 час. до 10 час. произошло не за счет высокой температуры и яркого света, а, очевидно, так же, как и в опыте № 3 от 11 час. до 13 час. 30 мин., за счет уменьшения воды. В следующий за этим отрезок (от 12 час. до 14 час.) температура еще больше возрастает, ассимиляция не падает, а увеличивается, одновременно имеем увеличение содержания в листьях воды. Хотя в этот день ассимиляция и была значной, но она все же ниже, чем в опыте № 3. Это находит себе объяснение в уменьшении содержания воды и снижении вообще жизненных процессов в связи с окончанием вегетационного цикла. Образование каучука в этом опыте идет довольно сильно только в первой половине дня (табл. 12), когда была и высокая температура (28.0°) и сильное освещение, и сильный дефицит влаги (15.5%). Следовательно, температура в 28° и дефицит влаги в 15.5 не влияют понижающе на образование каучука.



Фиг. 5. Ход ассимиляции (сплошная линия) и каучукообразования (прерывистая линия) 4 VI (опыт № 5).

Отмеченное в опыте № 1 падение ассимиляции и образования каучука при возрастании дефицита влаги от 13 час. до 16 час. обусловлено было не этим фактором, а исключительно уменьшением в этот момент освещения через закрытие солнца тучами. В опыте № 3 на протяжении всего дня имелся довольно высокий дефицит влаги, и, также, когда одновременно с этим было хорошее освещение, ассимиляция и образование каучука шли энергично. Дефицит влаги, не влияющий сам по себе на процесс ассимиляции и процесс образования каучука у таусагыза, может через усиление при этом транспирации, в случае ослабленного поступления в растение воды, выявить снижение в листьях содержания воды, а это уже приведет к снижению ассимиляционной деятельности и образования каучука, как это имело место в опыте № 3.

И здесь, когда от 8 час. до 10 час. содержание воды в листьях пало до 68.58%, вместе с этим имеем и резкое падение образования каучука. К 12 час. содержание воды в листьях увеличивается; увеличивается и обра-

Таблица 11

Часы взятия проб	Характер листьев	Количество взятых листьев	Сухой вес взятых лист. в граммах	Площадь взятых листьев в кв. см	Сухой вес 1 кв. м лист. поверхности в граммах	Прирост сухого вещества на 1 кв. м лист. поверхн.	Отток сух. вещ. на 1 кв. м лист. поверхности	Ассимиляция на 1 кв. м лист. поверхности	Отверстость устьичного аппарата*: Открыто устьиц: Широко	Открыто устьиц: Средне	Открыто устьиц: Слабо	Закр. устьиц	Общая знач. отверстости	% содержание: Воды	% содержание: Сухого вещества	Показания Асмана: Сух. терм.	Показания Асмана: Влажн. терм.	Относительная влажность	Дефицит влаги	Скорость ветра в (м/сек)	Облачность
6 ч.	Световые .	20	0.9813	183.2	52.48				16/34.47	24/52.1	6/13.04	0/0	64.12	74.84	25.16	18.0°	15.0°	75	3.88	2.5	Весь день ясно, безоблачное небо
8 ч.	» .	20	0.9797	160.6	61.01	9.53		5.350	15/28.3	34/64.1	4/7.55	0/0	62.27	75.74	24.26	27.8	22.5	66	10.00	0.9	
8 ч.	Затененные в 6 ч. .	20	0.8317	162.1	51.31		1.17														
10 ч.	Световые .	20	1.240	177.2	63.27	2.26		2.885	6/13.04	23/50.0	12/26.08	5/10.86	44.55	68.58	31.42	24.5	17.0	50	11.5	0.4	
10 ч.	Затененные в 8 ч. .	20	0.9385	163.2	57.50		3.51														
12 ч.	Световые .	20	1.0372	177.1	58.53	—4.74			0/0	9/20.93	23/53.49	11/25.68	23.85	71.18	28.82	28.0	19.0	45	15.5	2.9	
12 ч.	Затененные в 10 ч. . .	20	0.9935	191.2	51.96		11.31														
14 ч.	Световые .	20	0.9945	161.0	61.79	3.26		2.475	0/0	10/20	30/60	10/20	25.0	70.99	29.01	28.2	23.0	67	9.4	3.2	
14 ч.	Затененные в 12 ч. . .	20	1.0024	176.1	56.84		1.69														
16 ч.	Световые .	20	1.4600	226.0	64.61	2.82		2.42	3/8.82	15/44.1	13/38.23	3/8.82	39.46	70.64	29.36	26.8	23.5	77	6.1	1.3	
16 ч.	Затененные в 14 ч. .	20	0.9153	153.1	59.77		2.02														
18 ч.	Световые .	20	1.2352	188.4	65.55	0.94		1.45	4/7.84	18/35.29	25/49.01	4/7.84	37.74	69.26	30.73	26.5	18.2	47	3.5	0.8	
18 ч.	Затененные в 16 ч. . .	20	1.9972	193.7	61.65		2.96														

* В цифрах, приведенных в виде дробей, число, стоящее в знаменателе, обозначает процентное отношение показанного в числителе количества устьиц к общему их числу.

зование каучука. После 12 час. до конца дня идет падение содержания в листьях воды, падает и образование каучука.

Таблица 12

	Часы взятия проб												
	6 ч.	8 ч.		10 ч.		12 ч.		14 ч.		16 ч.		18 ч.	
	Характер листьев												
	Светові	Световые	Затен. в 6 ч.	Световые	Затен. в 8 ч.	Световые	Затен. в 10 ч.	Световые	Затен. в 12 ч.	Световые	Затен. в 14 ч.	Световые	Затен. в 16 ч.
Смола в $^0/_0$ на сух. вещ.	4.11	4.38	3.90	4.20	4.53	7.02	4.12	4.56	4.45	4.78	4.33	3.50	4.75
Каучук в $^0/_0$ на сух. вещ.	0.53	1.60	0.26	0.55	0.14	1.53	0.29	0.84	0.42	0.38	0.29	0.36	0.37

	От 6 ч. до 8 ч.	От 8 ч. до 10 ч.	От 10 ч. до 12 ч.	От 12 ч. до 14 ч.	От 14 ч. до 16 ч.	От 16 ч. до 18 ч.	Всего от 6 ч. до 18 ч.
Образование каучука в граммах на 100 г сух вещ.	1.34	0.41	1.14	0.42	0.09	0.02	3.42

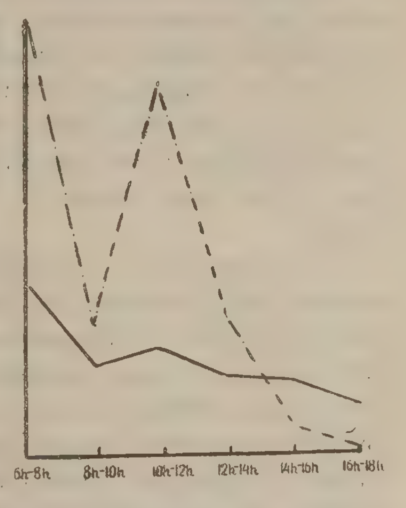
В этом опыте, так же, как и в предыдущих, максимумы образования каучука совпадают с максимумами ассимиляции (фиг. 6).

Сопоставляя ход процесса ассимиляции, процесса образования каучука, динамику устьичного аппарата, водный режим листвы в разных фазах развития тау-сагыза и при условии различного сочетания метеорологических факторов во всех вышеприведенных опытах, можем сделать следующие выводы:

1) Ассимиляционный процесс у тау-сагыза во всех фазах развития (фаза вегетативного роста, фаза бутонизации, фаза цветения) протекает довольно энергично. Он резко снижается с уменьшением света, понижением температуры воздуха и содержания в листьях воды, показывая большую чувствительность тау-сагыза к этим факторам. Падение ассимиляции при снижении солнечного освещения усугубляется уменьшением отверстий устьичного аппарата.

2) Образование каучука тесно связано с ассимиляционной деятельностью. Максимумы образования каучука совпадают с максимумами ассимиляции. Образование каучука так же, как и ассимиляция, резко падает при снижении освещения, температуры воздуха (10° и ниже) и содержания в листьях воды.

Главными факторами, способствующими энергичному ходу образования каучука, являются свет и температура. Во время туманов, образование каучука совершенно не идет. Температура воздуха 28.0° не является предельной в образовании каучука, так как процесс образования каучука при этой температуре идет энергично. Образование каучука, хотя и связано с ассимиляцией, но каучук образуется не как первый продукт ассимиляции, а как продукт дальнейшего преобразования первичных продуктов ассимиляции — углеводов. Образование каучука может итти в темноте. Каучук образуется в листьях и быстро отводится в стеблевые и корневые органы.



Фиг. 6. Ход ассимиляции (сплошная линия) и каучукообразования (прерывистая линия) 14 VI.

Дневная продукция каучука на 100 г сухого вещества листьев при сочетании метеорологических факторов, далеко не вполне еще благоприятных, достигает 4 с лишним граммов. Эта величина не может считаться предельной, и при наличии хорошего освещения, высокой температуры и содержания в листьях не ниже 77% воды, значительно возрастает. Но и эта продукция даже при условии трехмесячного периода вегетации тау-сагыза в условиях зарослей гор Кара-Тау в общей сумме выражается значительным итогом. Даже, если в среднем дневную продукцию каучука на 100 г сухого вещества листьев принять не в 4 г, а только в 2 г, то и тогда средний по расчетам куст с 2000 листьев, что соответствует около 100 г сухого вещества листьев, образует за три месяца вегетации 180 г, а за несколько лет эта цифра возрастет до киллограммов, чего в действительности нет. Это говорит, во-первых за то, что образующийся каучук до коагуляции в значительной степени потребляется растением в ходе жизненных процессов, а во-вторых за то, что само образование каучука не определяет итогового накопления. Процессы образования и накопления — два различных, хотя и связанных процесса. В то же время без энергичного хода образования каучука не может быть, конечно, и большого накопления.

3) Водоснабжение у тау-сагыза в условиях зарослей гор Кара-Тау до цветения происходит довольно хорошо. При резком напряжении метеорологических факторов, в листьях тау-сагыза, даже при большой значности

устьичной отверстости слабо в течение дня изменяется содержание воды. При незначительном снижении напряженности атмосферных факторов потерянная листьями вода быстро восполняется.

Во время цветения водоснабжение ухудшается, что приводит к падению в листьях содержания воды и вместе с этим к уменьшению образования каучука.

Дефицит влаги, даже очень большой — 15.5 сам по себе не влияет снижающе на образование каучука, но вызываемая им сильная транспирация обезвоживает листья и тем самым снижает образование каучука.

Регулирование водоотдачи листьями у тау-сагыза в большей степени происходит внеустьичным порядком. Но при более резких условиях устьица также принимают в этом участие. Наличие факторов внеустьичной регулировки отдачи воды говорит за устойчивость тау-сагыза к атмосферной засухе.

4) Следовательно, по условиям наиболее благоприятным максимально высокому ходу ассимиляции, а, следовательно, созданию урожая, и одновременно наиболее благоприятным образованию каучука культура тау-сагыза, с целью получения большей массы с большим процентным содержанием каучука, должна производиться в районах Союза, характеризующихся большим числом ясных солнечных дней, высокой температурой, меньшим числом облачных дней и дней с туманами, вместе с этим почвенная влага должна быть оптимально высока (60% от полной влагоемкости), чтобы обеспечить содержание ее в листьях не ниже 77%.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липшиц С. Ю. и Боссэ Г. Г. Новый каучуконос Казакстана (*Scorzonera Tau-saghys* Lipshiz et Bosse). Труды ВНИИКиГ. 1931.
2. Sachs J. Arb. bot. Inst., Würzb., 3 1888.
3. Новиков В. А. Журн. оп. агр. Юго-Востока, 6, вып. 2, 1930.
4. Lloyd F. The physiology of stomata, 1908.
5. Hall and Goodspeed. Rubber plant survey of Western North America. Univ. California Publ. Botany, 7, p. 159—278. 1919.
6. Васильев И. К вопросу о регулировке транспирации растением Журн. Р. Бот. общ., 13. №№ 1—2, 1928.
7. Arch. Rubbercult., 3, 392. 1919.
8. Faivre E. Ann. Sci. Nat. Bot., sér. 5. 6, 33—51, 1866; ibid. sér. 5, 10, 97—122. 1868; C R. Acad. Sci Paris, 88, 369—371. 1879.
9. Lloyd F. E. Mode of occurence of caoutchouc in the Guayule, *Parthenium argentatum* Gray and its function. Plant physiology, 131—136, 1932.

10. De Vries H. Über einige Nebenprodukten des pflanzlichen Stoffwechsels. Opera periodicis collata, 4, 313—365. 1881.
11. Bernard C. Ann. Jard. Bot., suppl., 3, 235—276, 1910.
12. Spence D. Lectures on India rubber. 8, p. 141, 1908.
13. Киселев Н. Н. Условия образования каучука и движение латекса у хондриллы. Труды ВНИИКиГ, 1932.
14. Pfeffer W. Pflanzenphysiologie. Zweite Aufl., 1, 593, Leipzig. 1897.
15. Memmler. Handbuch der Kautschukwissenschaft. Leipzig, 1930.
16. Осипов А. П. К вопросу о генезисе каучука у хондриллы. Труды ВНИИКиГ, 1932.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

SUR UN NOUVEAU VÉGÉTAL DU CARBONIFÈRE INFÉRIEUR *CARAGANDITES RUGOSUS* n. g. et n. sp.

Par M. ZALESSKIJ (M. Zalessky)

(Présenté par V. Komarov, *membre de l'Académie)*

J'ai entre les mains un échantillon intéressant d'une empreinte de l'écorce d'une plante avec des mamelons et des cicatrices d'organes appendiculaires, probablement de feuilles, qui y étaient attachées, disposées en spirale (quinconce), provenent des dépôts carbonifères inférieurs de Karaganda dans les steppes Kirghisiennes, d'un ravin vers le NW de celle-là. La surface de l'empreinte entre ces mamelons est couverte de courtes côtules longitudinales irrégulières, fortement exrpimées, quelque peu ondulées, qui se rencontrent, en formant une sorte de réseau, et donnent à cette surface un caractère rugueux (fig. 1). Cette rugosité longitudinale de l'empreinte de l'écorce me rappelle fort une rugosité pareille longitudinale sur les empreintes des portions décortiquées des tiges de plantes d'âge dévonien et carbonifère inférieur, naguère décrites par moi sous la dénomination générique *Helenia*. Le caractère de la sculpture des rides sur l'empreinte de Karaganda est si voisin du caractère des empreintes des tiges décortiquées de la plus grosse plante (en ce qui concerne les dimensions de cette sculpture et des cicatrices du parichnos) de *Helenia bella* Zal. du dévonien du bassin de Donetz que j'ai d'abord supposé que l'empreinte de Karaganda pouvait appartenir au genre *Helenia*. Si l'on reconnaît une telle supposition pour possible, l'empreinte de Karaganda nous offrirait un grand intérêt, car elle a conservé des impressions de mamelons avec cicatrices foliaires là-dessus, et par leur caractère on aurait pu se faire une idée des mamelons et des cicatrices chez d'autres *Helenia* aussi. Mais ce qui présente un argument sérieux contre la classification de l'empreinte de

Karaganda au genre *Helenia,* c'est que les mamelons foliaires avec les cicatrices là-dessus sont disposés sur cette empreinte en quinconce cependant que chez *Helenia* les sorties des faisceaux vasculaires avec le parichnes sur les tiges décortiquées étaient, comme on le sait, disposées par orthostiques et alternaient régulièrement dans les orthostiques voisines. Il est peut probable qu'on puisse expliquer cette différence par la supposition que l'empreinte de Karaganda a correspondu à une tige voisine de la racine, où la disposition des organes foliaires a pu être quelque peu déplacée. Il est évident que dans l'empreinte de Karaganda nous avons une plante tout à fait nouvelle, qui ne ressemble à *Helenia* que par l'indice secondaire de la rugosité de l'ecorce entre les feuilles, c'est-à-dire par l'indice de la structure anatomique de son periderme, indice commun à *Helenia* et la plante étudiée. Pourtant il est nécessaire de placer l'empreinte de Karaganda dans un nouveau genre et une nouvelle espèce du groupe des Lycopodiales. Nous appelons cette nouvelle plante *Caragandites rugosus*. Elle peut être caractérisée par les indices suivants.

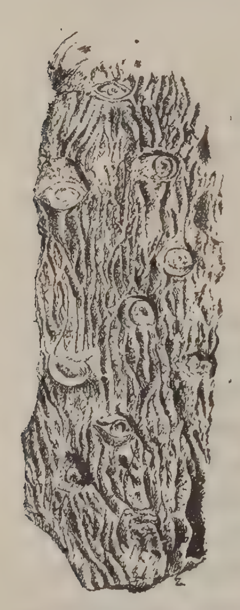


Fig. 1. *Caragandites rugosus.* Zalessky Empreinte d'une portion d'une tige, Karaganda. le ravin au NW de Karaganda.

Les impressions qui sur l'empreinte de l'écorce correspondent à ses mamelons foliaires, ont un contour oculiforme et atteignent une longueur de 5 mm et une hauteur de 3.5 mm. La partie moyenne de cette impression du mamelon est occupée par une bosselure de forme ovale, correspondant sur le relief de la tige à la dépression ou à la cicatrice d'une feuille tombée, étirée le long du mamelon. Cette dépression est longue de 3 mm et haute (= large) dn 2.75 mm. On voit sur l'empreinte au centre de la cicatrice une dépression de forme arrondie juspu'à 1 mm de diamètre, correspondant á l'impression sur la roche de la sortie de la trace foliaire sur la cicatrice. Les mamelons ou les dépressions qui leur correspondent sur l'empreinte sont disposés sur l'écorce en quinconce, mais à différentes distances l'un de l'autre dans la même parastique. La distance entre eux varie de 8 à 24 mm. L'écorce entre les mamelons foliaires est rugueuse, à cause de côtules qui les recouvrent, courtes, longitudinales, ondulées, qui s'éteignent graduellement vers les extrémités et s'approchent parfois l'une de l'autre, étant longues jusqu'à 7 mm. Les côtules sont disposées à une distance de 1.5 mm l'une de l'autre.

Sur l'empreinte les côtules du relief de la tige sont exprimées par des dépressions ou des sillons, s'éteignant vers les extremités et séparés par d'assez larges côtes arrondies de côtés.

М. Д. ЗАЛЕССКИЙ. О НОВОМ НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНОМ РАСТЕНИИ *CARAGANDITES RUGOSUS* n. g. et n. sp.

РЕЗЮМЕ

Описываемое автором новое растение из нижнекаменноугольных отложений Караганды *Caragandites rugosus* представлено в форме отпечатка поверхности обрывка стебля со спирально расположенными на ней бугорками и рубцами от сидевших на последних придаточных органов, вероятно, листьев. Поверхность отпечатка между бугорками покрыта сильно выраженными неправильными, продольными, короткими, несколько волнистыми ребрышками, сталкивающимися между собою с образованием как бы сети, сообщающей этой поверхности морщинистый характер. Новое растение по морщинистости поверхности коры между листьями, т. е. признаком анатомического строения перидермы в ней, имеет сходство с корою верхнедевонских и нижнекаменноугольных растений рода *Helenia* и помещается автором в группу вымерших *Lycopodiales*.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

OBSERVATIONS SUR TROIS VÉGÉTAUX NOUVEAUX PALÉOZOÏQUES

Par M. ZALESSKIJ (M. Zalessky)

(*Présenté par* V. Komarov, *membre de l'Académie*)

Barsassia ornata n. g. et n. sp. (Fig. 1 et 2)

Dans le sapromyxite de Barsas (sur la rivière Barsas au bassin de Kousnetzk) dans le troisième gisement de B. A. Orestov qui est formé d'un amas de thallomes d'algues brunes du dévonien supérieur, principalement de l'*Orestovia antiqua* Zal. et de *Petzia devonica* Zal. comprimés et devenus plus ou moins muqueux, on trouve souvent dans le relief des portions de tiges des différents âges, mumifiées, recouvertes d'organes foliacés, disposés d'une manière imbriquée, ou d'émergences, ayant la forme d'une écaille avec un sommet quelque peu pointu, saillant en angle. Sur les tiges plus jeunes (fig. 1) elles sont placées étroitement d'une manière tout-à-fait imbriquée et sont bien délimitées, tandis que sur les plus vieilles (Fig. 2) cet aspect imbriqué s'efface, et ces émergences confluent par leurs bords en une surface commune, par endroits quelque peu rugueuse de la tige, sur laquelle ne se projettent que les deux bords supérieurs de ces émergences. Comme l'angle entre ces bords, contrairement aux mêmes bords saillant nettement en angle des émergences sur les tiges plus jeunes, est peu distinct, ils paraissent former un seul bord supérieur. On ne voit sur ce dernier que l'angle apical en forme d'un petit mamelon, haut jusqu'à un millimètre, qui saillit perpendiculairement à la surface de la tige, étant dirigé quelque peu vers le haut. Ces bords supérieurs de



Fig. 1. *Barsassia ornata* Zalessky. Portion d'une jeune tige mumifiée dans le sapromyxite de Barsas.

l'émergence avec le mamelon saillant sont séparés des portions de la tige situées plus haut comme par une sorte de sillon peu profond, orienté le long de ces bords. Ce sillon entre les bords supérieurs de l'émergence et la portion de la tige située plus haut est causé par un pli formé par le bord de ce dernier, transversal à la tige et dirigé vers le bas et vers le bord apical de l'émergence. La surface de l'émergence est couverte de points, tandis que la surface de l'écorce en haut du sillon est lisse. Les émergences imbriquées l'une sur l'autre des jeunes tiges sont aussi couvertes de ponctuations qui sont pourtant absentes sur leur bord apical, saillant en angle et qui à cause de cela se dessine comme une bordure étroite lisse. Les émergences sur les jeunes tiges ont l'air d'un triangle isocèle, haut de 5 mm, étant attachées à la tige par la base de ce dernier. Ses cotés sont quelque peu concaves près de l'angle apical et quelque peu convexes vers la base qui atteint une longueur de 5 mm. Sur les vieilles tiges cette base de l'émergence atteint déjà une longueur de 11 mm et la hauteur ou la longueur de l'émergence, mesurée entre les saillies mammoïdes des deux émergences situées sur la même orthostique, jusqu'à 8 mm. L'émergence n'est pointillée que sur l'étendue de 3.25 mm de cette longueur, étant couverte plus bas par des rides transversales disparaissant près de sa base qui paraît lisse.



Fig. 2. *Barsassia ornata* Zalessky. Portion d'une vieille tige mumifiée dans le sapromyxite de Barsas.

La nature et l'appartenance de ces tiges n'est pas claire. Leur présence au milieu d'algues brunes devenues muqueuses témoigne qu'il est possible de rapporter ces tiges aux algues quelconques, mais, à ce qu'il me paraît, nous ne possédons pas des données objectives pour une pareille conclusion, c'est pourquoi il faut tenir la position systématique de la plante, à laquelle ces tiges appartiennent, pour indéfinie. Il est même possible qu'elles n'appartiennent pas à une plante aquatique, mais à une plante terrestre, apportée de la terre ferme dans l'amas des algues. Une telle plante terrestre, par ses indices morphologiques, se rapprocherait le plus, selon mon avis, du groupe des *Psilophytales*, car les organes, dont ces tiges sont couvertes, ne peuvent être comparés qu'aux émergences de ces dernières.

Lepeocaulus aphyllus n. g. et sp. (Fig. 3)

Il n'y a pas longtemps, des calcaires dévoniens de la Novaïa Zemlia ont été rapportées par V. A. Koukline (Chenal Karsky, l'île Izbnoï, l'affleurement № 408) d'intéressantes formations ayant l'aspect d'une tige de forme cylindrique couverte d'écailles disposées en quinconce. Une tige, 22 mm en diamètre, est presque cylindrique du moins sur l'étendue d'une moitié de sa périphérie qui s'expose du morceau du calcaire gris foncé, presque noir, qui la revêtit. Une autre est fortement aplatie par un diamètre et

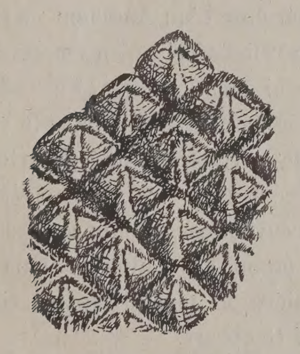


Fig. 3. *Lepeocaulus aphyllus* Zalessky. Portion d'une tige calcifiée, ×4. Chenal Kursky l'île Jzbnoï, l'affl. № 408 Novaïa Zemlia.

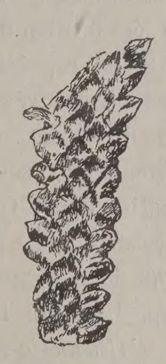


Fig. 4. *Eusarcophyllum amadocum* Zalessky. Empreinte négative d'une portion d'une tige $\frac{1}{1}$. Près de la couche J_2^2 (C_2^4) dans le voisinage du village Chakhtionki, riv. Grand Niesvietai.

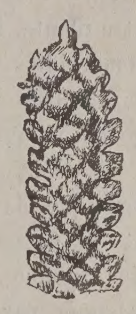


Fig. 5. *Eusarcophyllum amadocum* Zalessky. Empreinte positive d'une portion d'une tige $\frac{1}{1}$. Près de la couche J_2^2 (C_2^4) dans le voisinage du village Chakhtionki, riv. Grand Niesvietai.

mesure par le plus grand diamètre 21 mm et 9 mm seulement par le plus petit. Les écailles ont le contour d'un quadrant de cercle, dans lequel l'arc est tourné vers la base de la tige, et les deux côtés correspondant aux rayons et l'angle entre eux vers le sommet. La partie moyenne des écailles— du sommet à la base — est soulevée en rouleau qui s'élargit quelque peu vers le bas, étant aplati en haut ou même muni au milieu d'une cannelure longitudinale. Les écailles portent à leurs côtés des rides disposées concentriquement et montant aussi parfois sur le rouleau qui d'ordinaire reste lisse.

Ce que ces formations ont été conservées dans le calcaire fait penser qu'elles ont conservé leur structure intérieure; pourtant, les coupes transversales faites dans ce but n'ont pas confirmé cette supposition, et l'on ne peut que faire des suppositions sur la position systématique et leur nature. Nous supposons que ces tiges appartiennent à une plante primitive psilophy

toïde et nous considérons ces écailles comme émergences correspondant probablement aux émergences de *Rhynia*.

Eusarcophyllum amadocum n. g. et n. sp. (Fig. 4 et 5)

Tiges épaisses jusqu'à un centimètre, couvertes de petites feuilles charnues, courtes, longues jusqu'à 5 mm et épaisses jusqu'à 3 mm, disposées en quinconce. Ces dernières ont une forme cylindrique ou prismatique et se rétrécissent quelque peu vers le sommet arrondi. Elles sont attachées étroitement sur la tige sous des angles aigus très ouverts.

Il n'y à qu'un seul échantillon de l'empreinte d'un fragment de tige de cette plante, long de 32 mm, représenté en relief ainsi qu'en empreinte. Les empreintes citées ont été trouvées par moi dans l'assise C_2^4 des sédiments houillers du bassin du Donetz (près de la couche J_2^2) dans le voisinage du village Chakhtionki aux sources de la rivière Grand Niesvietai dans les déblais d'une petite mine. On ne peut rien dire sur la position systématique de ces tiges feuillues. Elles peuvent appartenir au groupe éteint de *Lycopodiales* ou bien au groupe éteint de conifères. Dans ce dernier groupe elles rappellent de la maniére la plus proche les tiges d'*Ulmannia*, par exemple d'*Ulmannia Bronnii* Goeppert.

М. Д. ЗАЛЕССКИЙ. О ТРЕХ НОВЫХ ПАЛЕОЗОЙСКИХ РАСТЕНИЯХ

РЕЗЮМЕ

Автор описывает три новых палеозойских растения, имеющих общим то, что систематическое их положение в растительном царстве неопределенно и что стебли их покрыты короткими спира́льно-расположенными прижатыми или торчащими придаточными органами, у двух первых растений, напоминающими по развитию своему эмергенцы *Psilophytales*, а у третьего — короткие мясистые листья или *Lycopodiales* или хвойных из рода *Ulmannia*. Обрывки стеблей нового растения *Barsassia ornata* n. g. et sp. с чешуйчатыми эмергенцами найдены в мумифицированном виде в верхнедевонском угле реки Барзаса в Кузнецком бассейне, принадлежащем к группе сапромикситов и составленном из скопления более или менее ослизнившихся, слежавшихся и позднее затвердевших талломов некоторых бурых водорослей, а стебли второго растения *Lepeocaulus aphyllus* n. g. et. sp. были найдены в девонском известняке Новой Земли в форме, напоминающей внешне окаменелости, но без сохранения их внутреннего строения. Третье растение *Eusarcophyllum amadocum* n. g. et sp. в виде отпечатка и контр-отпечатка обрывка стебля (или ветви), покрытого торчащими короткими мясистыми листьями, происходит из Вестфальского яруса донецкого карбона из свиты C_2^4 общего разреза этого карбона, установленного Ф. Н. Чернышевым и Л. И. Лутугиным.

Оглавление — Sommaire

Заглавие, отмеченное звездочкой, является переводом заглавия оригинала
Le titre marqué d'un astérisque est une traduction du titre original

Цена 3 руб. 50 коп.